

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA



TESIS DOCTORAL

**FUNCIÓN DE LOS DEFECTOS
MICROESTRUCTURALES Y DE LAS INTERFASES EN
LA ESTABILIDAD Y RELAJACIONES DE
HOMOPOLÍMEROS, COPOLÍMEROS Y
NANOCOMPUESTOS DE ETILENO Y PROPILENO**

MARIO HOYOS NÚÑEZ

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS



Madrid, Marzo 2008

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA



**FUNCIÓN DE LOS DEFECTOS
MICROESTRUCTURALES Y DE LAS INTERFASES EN
LA ESTABILIDAD Y RELAJACIONES DE
HOMOPOLÍMEROS, COPOLÍMEROS Y
NANOCOMPUESTOS DE ETILENO Y PROPILENO**

**Memoria presentada para optar al título
de Doctor Europeo por:**

MARIO HOYOS NÚÑEZ

Directores: Dr. José Manuel Gómez-Elvira González- Científico Titular
Dra. Pilar Tiemblo Magro- Científico Titular

Tutor: Dr. Jesús San Fabián Maroto- Profesor Titular

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS



Madrid, Marzo 2008

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. José Manuel Gómez-Elvira González y a la Dra. Pilar Tiemblo Magro, bajo cuya dirección se ha llevado a cabo el trabajo recogido en esta Memoria, por haberme dado la oportunidad de iniciarme dentro del mundo de los materiales polímeros, así como su dedicación, entusiasmo, ayuda y sobre todo por su amistad.

Así mismo, quiero hacer extensivo este sincero agradecimiento a la Profesora Lyda Rychlá, al Profesor Jozef Rychlý y al Dr. Francesco Guastavino, por permitirme formar parte de su grupo de trabajo durante las cuatro estancias realizadas en mi etapa de formación predoctoral.

También quisiera agradecer su ayuda y colaboración al Profesor Christian Laurent y al Profesor Gianfranco Coletti.

Por supuesto, a todos los investigadores del Instituto que me han ayudado durante esta etapa por sus consejos y colaboración: Dr. Julio Guzmán, Dra. Nuria García y al Dr. Gerardo Martínez. Y de manera más especial a la persona que más ha sufrido diariamente mis malas pulgas, mi maniática manera de trabajar y que ha conseguido que suene música de fondo cuando recuerdo estos últimos años. Gracias por todo Alfredo.

A lo largo de estos años he aprendido que una tesis doctoral no sólo se limita a la elaboración de un Trabajo de Investigación más o menos interesante, sino que también hay un lado humano. Durante estos años he conocido a multitud de personas, y actualmente me puedo considerar el hombre más feliz del planeta por haberlos conocido como por haber obtenido todos los resultados expuestos en esta Memoria. Por eso deseo hacer partícipes de este Trabajo a todos ellos:

Si hablamos de lado humano, no me cabe ningún género de dudas que mi más profunda admiración es para José Manuel y para Pilar. Para mí, esto no sólo han sido unos polímeros. Espero que sea algo más durante bastante más tiempo.

Al grupo JYP: Moncho, Alberto, Bermejo, Jesús y David.

A mis amigas del Departamento de Física de Polímeros: A Nuria y Zulima.

Al resto de personas del ICTP que me han acompañado durante las diferentes fases de la Tesis: Fany, Mary, Sandra, Luis, Rafa, Juan Pedro, Juan Mari, Iñaki, Vanesa, Esperanza ...y con un recuerdo especial para Sabino, que me ha aportado muy buenas ideas en más de una ocasión. También a las personas que he conocido durante todas mis estancias en estos cuatro años: Martina, Dali, Dasha, Marta Fraticova, Caroline Szyber, Mathieu Ambid, María Calafat, Eugenia, Matteo, Alessandro, Andrea y Mónica.

Por último, quisiera agradecer de manera muy especial al Dr. Gilbert Teyssedre el haberme permitido trabajar dentro de su grupo de investigación, por su ayuda desinteresada, su apoyo, sus consejos y por enseñarme los verdaderos placeres de la cocina francesa.

Mi más profundo y personal agradecimiento (entre otras cosas) a la persona que más ha sufrido, aguantado y más me ha ayudado en este periodo de escritura de la Memoria. Sin tu ayuda, sabes que no hubiera terminado esto. Sin tí, todo esto no tendría sentido. Gracias Marta.

Pilar, José Manuel...gracias por aguantarme.

Para los más grandes...Teo y Quini,

A la que más quiero...Elena.

“Las verdades que revela la ciencia superan siempre a los sueños que destruye”

Joseph Ernest Renan
(Escritor francés)

Contenido

Índice general	i
Índice de figuras	vi
Índice de esquemas	xiv
Índice de tablas	xvi
Glosario de términos	xix
Glossary terms	
RESUMEN	1
SUMMARY	
Motivación y antecedentes	3
CAPÍTULO I. HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO	
1. Síntesis y Preparación	9
1.1. Antecedentes	9
1.2. Introducción	11
1.3. Experimental	19
1.3.1. Síntesis de Homopolímeros y Copolímeros Metalocénicos	20
1.3.2. Método de fraccionamiento de Polipropilenos Ziegler-Natta	22
2. Análisis Microestructural	24
2.1. Polipropileno	24
2.2. Copolímeros Etileno-Propileno	27

3. Caracterización	34
3.1. Evaluación del Peso Molecular	34
3.2. Determinación de la Temperatura de Fusión y Cristalinidad	37
3.3. Espectroscopía Infrarroja	39
3.4. Análisis del Polimorfismo de las muestras de DMTA	42
4. Relajaciones Mecanodinámicas	44
4.1. Introducción	44
4.2. Experimental (DMTA)	47
4.3. Análisis de las curvas DMTA	52
4.4. Relajación α	56
4.4.1. Introducción	56
4.4.2. Resultados y Discusión	57
4.5. Relajación β	63
4.5.1. Introducción	63
4.5.2. Resultados y Discusión	63
4.6. Relajación γ	65
4.6.1. Introducción	65
4.6.2. Resultados y Discusión	66
4.7. Conclusiones	70
5. Fotoluminiscencia	71
5.1. Introducción	71
5.2. Experimental	71
5.3. Resultados	74
5.4. Discusión	80
5.5. Conclusiones	82
6. Estabilidad Química: Degradación termo-oxidativa y por ataque con plasmas fríos	83
6.1. Degradación termo-oxidativa	84
6.1.1. Introducción	84
6.1.2. Experimental (CL)	89

6.1.3. Análisis de las curvas CL	90
6.1.4. Resultados y Discusión	95
6.1.5. Conclusiones	107
6.2. Degradación por plasmas fríos	108
6.2.1. Introducción	108
6.2.2. Experimental (PIL)	110
6.2.3. Resultados	112
6.2.4. Discusión	119
6.2.5. Conclusiones	124
7. Propiedades de Transportes de Gases	126
7.1. Introducción	126
7.2. Experimental	129
7.3. Resultados y Discusión	132
7.4. Conclusiones	134
CAPÍTULO II. MATERIALES NANOCOMPUESTOS DERIVADOS DE POLIETILENO	
1. Introducción	139
2. Materiales	143
2.1. Matriz polimérica	143
2.2. Cargas	144
3. Preparación y Caracterización de los Materiales Compuestos	152
3.1. Preparación	152
3.2. Moldeo	155
3.3. Caracterización	156
3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (SEM)	156
3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	158
3.3.3. Análisis Térmico: DSC y TGA.	161
3.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	161
3.3.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	164

3.3.4. Difracción de Rayos X: WAXS/SAXS	170
3.3.5. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	173
3.4. Conclusiones	179
4. Estabilidad Dieléctrica	181
4.1. Introducción	181
4.2. Metodología Experimental	192
4.2.1. Rigidez Dieléctrica	192
4.2.2. Arborescencias Eléctricas	194
4.2.3. Descargas Parciales Superficiales (DPS)	197
4.3. Resultados	197
4.4. Discusión y Conclusiones	205
CONCLUSIONES GENERALES	211
GENERAL CONCLUSIONS	
CUESTIONES PENDIENTES	219
ISSUES TO BE ADDRESSED	
APÉNDICE. MATERIALES Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES	
1. Materiales	225
1.1. Síntesis y Obtención	225
1.2. Métodos de Procesado	228
1.2.1. Moldeo por Compresión	228
1.2.2. Mezclado en Fundido	229
2. Técnicas de caracterización y análisis	230
2.1. Resonancia Magnética Nuclear	230
2.2. Viscosimetría	231
2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido	232
2.4. Espectroscopía Infrarroja	233

2.5. Difracción de Rayos X (WAXS/SAXS)	234
2.6. Análisis Termo-Mecanodinámico (DMTA)	236
2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)	236
2.8. Fotoluminiscencia	237
2.9. Luminiscencia Inducida por Plasma (PIL)	239
2.10. Quimioluminiscencia (CL)	240
2.11. Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (SEM)	242
2.12. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	242
2.13. Coeficientes de Difusión: Permeador Barométrico	243
2.14. Medidas de la Estabilidad Dieléctrica	244



Índice figuras

CAPÍTULO I. HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO

1. Síntesis y Preparación

Figura I-1. Configuraciones espaciales del polipropileno: isotáctica-iPP, sindiotáctica-sPP y atáctica-aPP 13

Figura I-2. Estructura química de los catalizadores *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ y *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 14

Figura I-3. Estructuras químicas del MAO, en su forma lineal y cíclica 15

2. Análisis Microestructural

Figura I-4. Ampliación de la zona de los espectros ¹³C-RMN correspondiente a los grupos metilo de ZNPP y MPP de bajas masas molares, en 1,1,2,2-tetracloroetano-*d*₂ a 125 °C 25

Figura I-5. Espectro de ¹³C-RMN de la muestra MEP23.3E4 30

Figura I-6. Ampliación de la zona de resonancia de los grupos metilo de los espectros de ¹³C-RMN en 1,1,2,2-tetracloroetano-*d*₂ a 125 °C para los copolímeros MEP0.6E43, MEP1.1E28 y MEP3.3E19 30

Figura I-7. Ampliación de la zona de resonancia de los grupos metinos de los espectros de ¹³C-RMN en 1,1,2,2-tetracloroetano-*d*₂ a 125 °C para los copolímeros MEP0.6E43, MEP1.1E28 y MEP3.3E19 31

Figura I-8. Región del espectro ¹³C-RMN correspondiente a los grupos metileno S_{ag} y S_{ad} (asociados a inserciones de etileno) de los copolímeros MEP ricos en propileno en todo el intervalo de conversión 32

Figura I-9. Espectro de ¹³C-RMN del polímero MEP97.7E 33

3. Caracterización

Figura I-10. Ejemplo de cálculo de la viscosidad intrínseca para el polímero M145K78 35

Figura I-11. Deconvolución de la endoterma de fusión para la muestra MEP1.1E28 39

Figura I-12. Espectro de infrarrojo del M65K21. Región entre 2800-1000 cm⁻¹ 40

Figura I-13. Espectros WAXS de ZN238K331, M80K41, M47K23 y MEP3.3E19 procesados como probetas para el análisis DMTA 42

4. Relajaciones Mecanodinámicas

Figura I-14. Variación del módulo de pérdida (E''), módulo de almacenamiento (E') y amortiguamiento (tan δ) en función de la temperatura para el MPP80K41 a una frecuencia de deformación por flexión de 0.1 Hz 46

Figura I-15. Criterio de elección de la temperatura de compactación de las probetas para el análisis DMTA. Endoterma de fusión del polímero M128K48	47
Figura I-16. Curva DMTA normalizada al máximo de intensidad de la relajación β del M80KK41. Curva experimental, curva calculada y componentes gaussianas resultantes de la deconvolución	50
Figura I-17. Curvas DMTA normalizadas al máximo de intensidad de la relajación β para la familia de ZNPP	52
Figura I-18. Curvas DMTA normalizadas al máximo de intensidad de la relajación β para la familia de MPP	53
Figura I-19. Comparación de las curvas DMTA del M128K48 y M125K22	53
Figura I-20. Comparación de las curvas DMTA del M182K131 y ZN193K211	54
Figura I-21. Curvas DMTA normalizadas al máximo de intensidad de la relajación β para los MEP ricos en propileno	55
Figura I-22. Curvas DMTA para las familias: MEP ricos en etileno y MPE	56
Figura I-23. Correlación del contenido relativo de cristales de bajo punto de fusión con la masa molar para las tres familias de polímeros: MPP, ZNPP y MEP	58
Figura I-24. Evolución de la fracción de cristales de bajo punto de fusión (% peso) con n_1 para las tres familias de polímeros: MPP, ZNPP y MEP	58
Figura I-25. Correlación microestructura-masa molar para las tres familias de polímeros: MPP, ZNPP y MEP	59
Figura I-26. Variación de T_α con n_1 para los polímeros: MPP, ZNPP y MEP	60
Figura I-27. Variación del área relativa de la relajación α con M_V para todas las familias de polímeros: MPP, ZNPP y MEP	60
Figura I-28. Variación del área relativa de la relajación α en función de n_1 para todas las familias de polímeros: MPP, ZNPP y MEP	61
Figura I-29. Relación entre el área relativa de relajación α con el contenido de cristales de baja temperatura de fusión: MPP, ZNPP y MEP	63
Figura I-30. Variación del área relativa de relajación β con la masa molar: MPP, ZNPP y MEP	64
Figura I-31. Variación del área relativa de relajación β con n_1 : MPP, ZNPP y MEP	65
Figura I-32. Variación de la T_γ con n_1 : MPP, ZNPP y MEP	66
Figura I-33. Variación del contenido relativo de relajación γ con la masa molar: MPP, ZNPP y MEP	67
Figura I-34. Variación del área relativa del contenido en interrupciones: MPP, ZNPP y MEP	68
Figura I-35. Correlación del área relativa de la relajación γ con el contenido relativo de cristales de baja temperatura de fusión en las tres familias de polímeros: MPP, ZNPP y MEP	69

5. Fotoluminiscencia

- Figura I-36.** Espectros de fotoluminiscencia registrados a T_{amb} . $\lambda_{exc}=230$ nm y $\lambda_{exc}=270$ nm, ambas con un tiempo de integración de 1 ms 72
- Figura I-37.** Espectros de fotoluminiscencia a -130 °C. $\lambda_{exc}=230$ nm y tiempo de integración de 1 ms y $\lambda_{exc}=270$ nm con un tiempo de integración de 0.5 s 73
- Figura I-38.** Concentración de defectos tácticos e intensidades de fosforescencia y fluorescencia de MPP y MEP 76
- Figura I-39.** Intensidades de fluorescencia e intensidades de fosforescencia en función del contenido en etileno para todas las muestras: MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE 77
- Figura I-40.** Representación de la viscosidad intrínseca con respecto a la intensidad de fluorescencia y a la intensidad de fosforescencia de MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE 78
- Figura I-41.** Intensidades de fluorescencia y fosforescencia en función de las cristalinidades de los filmes utilizados para el análisis de la fotoluminiscencia de MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE 71
- Figura I-42.** Evolución de la cristalinidad en función del contenido en etileno para todas las familias de polímeros de MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE 79
- Figura I-43.** Viscosidad intrínseca en función de la cristalinidad (% peso) y el contenido en etileno (% peso) de MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE 79
- Figura I-44.** Variación de intensidades de fosforescencia respecto al % de unidades lábiles en los MEP ricos en propileno y ricos en etileno 81

6. Estabilidad Química: Degradación termo-oxidativa y por ataque con plasmas fríos

- Figura I-45.** Curva isoterma de quimioluminiscencia registrada para el M80K41 a 110 °C bajo un flujo de oxígeno de 3.0 l h⁻¹ 88
- Figura I-46.** Isotermas CL registradas para el M88K31 a diferentes temperaturas de oxidación 92
- Figura I-47.** Isotermas CL registradas a $T=120$ °C para polipropilenos con diferentes M_v : M182K131, M145K78, M80K41 y M65K21 92
- Figura I-48.** Curvas CL registradas a la temperatura de 120 °C para muestras seleccionadas de cada familia de polímeros estudiada 93
- Figura I-49.** Isotermas CL registradas para el copolímero MEP99.0E a diferentes temperaturas 94
- Figura I-50.** Isotermas CL registradas a 130 °C para algunos de los polímeros ricos en etileno: MPE244K, MEP99.7E, MEP99.0E, MEP97.7E, MEP91.2E 94
- Figura I-51.** Evolución de los OIT con la viscosidad intrínseca para: MPP y MEP ricos en propileno, y MPE y MEP ricos en etileno a 90 °C; 100 °C; 110 °C; 120 °C; 130 °C; 140 °C; 150 °C 95

Figura I-52. Endotermas de fusión DSC de los MPP y MEP ricos en propileno	97
Figura I-53. Endotermas de fusión DSC de los MPE y MEP ricos en etileno	98
Figura I-54. Evolución de los OIT con el contenido en etileno (% molar) a 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C y 150 °C	99
Figura I-55. Evolución de los OIT con el contenido en etileno (% molar) para los MEP ricos en propileno y el M80K41 a 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C y 130 °C	100
Figura I-56. Evolución de los OIT con el contenido en estereodefectos (% molar) de homopolímeros y copolímeros ricos en propileno a 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C y 130 °C	102
Figura I-57. Evolución de los OIT con el contenido total de interrupciones de los homopolímeros y copolímeros ricos en propileno a 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C y 130 °C	103
Figura I-58. Evolución de la E_{act} de la termo-oxidación con la longitud media isotáctica (n_1) de MPP y MEP	104
Figura I-59. Evolución de los OIT con la intensidad relativa de la relajación sub-Tg de los homopolímeros y copolímeros ricos en propileno a 90 °C, 100 °C, 110 °C, 120 °C y 130 °C	106
Figura I-60. Endotermas DSC de fusión para el M80K41 y el MEP23.3E4	106
Figura I-61. Emisión PIL del M80K41 de los espectros de luz resueltos después del segundo tratamiento con plasma	111
Figura I-62. Evolución con el tiempo de la emisión PIL del M80K41 después de la tercera descarga	112
Figura I-63. Espectros PIL normalizados del MPE135K registrados tras el primer tratamiento con tiempos de integración: desde los 1 s a los 6 s, desde los 6 s a los 11 s y desde los 21 s a los 41 s	113
Figura I-64. Emisión PIL normalizados al máximo de intensidad recogida de 6-11s tras el primer y segundo tratamiento de plasma en el MPE244K	114
Figura I-65. Espectros CL para todas las muestras después del primer y del segundo tratamiento de la PIL	116
Figura I-66. Cinéticas de decaimiento de CL en el tiempo después del tercer tratamiento con plasma para todas las muestras	118
Figura I-67. Evolución en la intensidad CL con el contenido en etileno para el primer y segundo tratamiento en MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE	120
Figura I.68. Evoluciones de la intensidad de CL con la concentración de interrupciones heterotáticas en la cadena polimérica para el primer y el segundo tratamiento en MPP, MEP ricos en propilenos	121
Figura I.69. Evoluciones de la intensidad CL con la viscosidad intrínseca calculada por viscosimetría. El segundo tratamiento se comporta de manera semejante al primero en MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE	122
Figura I.70. Intensidad de CL de la PIL en función de la cristalinidad global de los copolímeros en MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE	123

Figura I-71. Intensidad de fosforescencia registrada de la primera componente del espectro de la PIL en función de la cristalinidad global en MPP, MEP ricos en propilenos, MEP ricos en etileno y MPE	123
---	-----

7. Propiedades de Transportes de Gases

Figura I-72. Evolución de la presión de CO ₂ con el tiempo en la cámara de baja presión, a 35 °C para el M65K21. Curva experimental, ajuste de la curva y extrapolación a P=0 de la recta en el estado estacionario	130
Figura I-73. Coeficientes de difusión medidos a 35 °C y 1 bar en los copolímeros y homopolímeros en función del contenido en unidades etilénicas	133

CAPÍTULO II. MATERIALES NANOCOMPUESTOS DERIVADOS DE POLIETILENO

2. Materiales

Figura II-1. Distribución de la unidad estructural básica en los filosilicatos	145
Figura II-2. Estructura ideal de un filosilicato 2:1	146
Figura II-3. Estructura cristalina de la sepiolita descrita por Brauner y Preisinger	147
Figura II-4. Coordinación de las capas y disposición alternada con los parámetros de celdilla unidad	147
Figura II-5. Estructura modificante $[\text{CH}_3][\text{HT}][\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_x\text{H}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_y\text{HN}^+$ para la Somasif MEE®	148
Figura II-6. Estructura modificante 2M2HT para la Cloisite® 15A	149
Figura II-7. Representación esquemática de la posible estructura de la sal cuaternaria C18 entre las láminas de montmorillonita Cloisite® 15A	149
Figura II-8. Estructura del modificante introducido en la superficie de la partícula de Aerosil® 200	150
Figura II-9. Análisis Termogravimétrico de las cargas inorgánicas: Cloisite® 15A, w-Cloisite® 15A, Somasif MEE®, Aerosil® 200 organofilizada, Cloisite® 15A modificada y Pangel® modificada	151
Figura II-10. Difracción de Rayos-X de las cargas inorgánicas laminares: Cloisite® 15A, w-Cloisite® 15A, Cloisite® 15A modificada y Somasif MEE®	151

3. Preparación y Caracterización de los Materiales Compuestos

Figura II-11. Imágenes SEM para las disoluciones concentradas al 40 %, al 25 % y para las diluciones al 5 % para los nanocompuestos de LDPE: LDPE SIL, LDPE SEP y LDPE MMT	156
Figura II-12. Imágenes SEM de los microcompuestos de LDPE al 5 %. Las imágenes representadas por filas corresponden a LDPE Cloisite® 15A, LDPE w-Cloisite® 15A y LDPE Somasif® MEE	157

Figura II-13. Imágenes SEM de los microcompuestos de HDPE al 5 %. Las imágenes representadas por filas corresponden a HDPE Cloisite® 15A, HDPE w-Cloisite® 15A y HDPE Somasif® MEE	157
Figura II-14. Imágenes TEM de las diluciones finales al 5 % de los nanocompuestos de LDPE: LDPE SIL, LDPE SEP y LDPE MMT	158
Figura II-15. Imágenes SEM y TEM de los nanocompuestos LDPE SIL, LDPE SEP y LDPE MMT	160
Figure II-16. Imágenes SEM para la LDPE w-Cloisite 15A, la LDPE Somasif MEE y la LDPE MMT	161
Figura II-17. Termogramas DSC de fusión para los materiales: LDPE 1, LDPE Cloisite 15A, LDPE w-Cloisite 15A, LDPE Somasif MEE, LDPE 2, LDPE SIL, LDPE MMT y LDPE SEP	162
Figura II-18. Termogramas DSC de fusión para los materiales: HDPE, HDPE Cloisite 15A, HDPE w-Cloisite 15A y HDPE SomasifMEE	162
Figura II-19. Curvas DSC de cristalización a 10 °C/min para los materiales: LDPE 1, LDPE Cloisite 15A, LDPE w-Cloisite 15 ^a , LDPE SomasifMEE, LDPE 2, LDPE SIL, LDPE MMT y LDPE SEP	162
Figura II-20. Curvas DSC de cristalización a 10 °C/min para los materiales: HDPE, HDPE Cloisite 15A, HDPE w-Cloisite 15A y HDPE SomasifMEE	163
Figura II-21. Termogravimetrías registradas a 10 °C/min con flujo de N ₂ sobre los materiales compuestos derivados de LDPE. Microcompuestos: LDPE 1, LDPE Cloisite 15A, LDPE w-Cloisite 15A, LDPE Somasif MEE y nanocompuestos: LDPE 2, LDPE SIL, LDPE MMT y LDPE SEP	164
Figura II-22. Termogravimetrías registradas a 10 °C/min en atmósfera de N ₂ para los materiales compuestos derivados de HDPE: HDPE, HDPE Cloisite 15A, HDPE w- Cloisite 15A y HDPE SomasifMEE	165
Figura II-23. Termogravimetrías registradas a 10 °C/min y en flujo de aire para los nanocompuestos LDPE 2, LDPE SIL, LDPE MMT y LDPE SEP	165
Figura II-24. Incremento en el espaciado entre las láminas de la montmorillonita Cloisite® 15A observado por SAXS	170
Figura II-25. WAXS obtenidos para: Microcompuestos LDPE, nanocompuestos LDPE y microcompuestos HDPE	171
Figura II-26. Ejemplo de la deconvolución del difractograma WAXS. Componentes cristalinas y halo amorfo obtenidas del difractograma del LDPE 2	173
Figura II-27. Regiones de vibración de flexión del grupo metileno para LDPE 2, MST40 SEP, MST40 SIL, MST40 MMT y para la Cloisite 15A modificada. Deformaciones asimétricas en el plano tipo balanceo o <i>rocking</i> y deformaciones simétricas en el plano tipo tijera o <i>bending</i>	175
Figura II-28. Regiones de vibración de flexión del grupo metileno para: LDPE 2, MST40 SEP y MST40 MMT. Deformaciones asimétricas en el plano tipo balanceo o <i>rocking</i> y deformaciones simétricas en el plano tipo tijera o <i>bending</i>	177

Figura II-29. Regiones de vibración de flexión tipo balanceo del grupo metileno para: LDPE 2, LDPE SEP y LDPE SIL	178
Figura II-30. Regiones de vibración de flexión tipo balanceo del grupo metileno para el LDPE 2 y LDPE MMT	178
4. Estabilidad Dieléctrica	
Figura II-31. Morfología bush	185
Figura II-32. Morfología branch	185
Figura II-33. Morfología bush-branch	185
Figura II-34. Gráfico de barras donde se representan los valores medios de resistencia dieléctrica, valores de α de Weibull y β de Weibull para los microcompuestos de LDPE, microcompuestos de HDPE y nanocompuestos de LDPE	198
Figura II-35. Histograma para los valores de TIV y BDV	199
Figura II-36. Gráficas comparativas de los TTI obtenidos para los tres nanocompuestos frente al LDPE2: LDPE SEP, LDPE SIL y LDPE MMT	200
Figura II-37. PTBD referidos al voltaje experimental para: LDPE2, LDPE SEP, LDPE SIL y LDPE MMT	201
Figura II-38. BDT en función de los voltajes aplicados para: LDPE2, LDPE SEP, LDPE SIL y LDPE MMT	202
Figura II-39. Esquema ilustrativo del posible mecanismo para la resistencia a las DPS para los nanocompuestos LDPE SEP	203
Figura II-40. Histograma para los valores de tiempo de vida medio para todas las muestras	203
Figura II-41. Imágenes SEM con una escala de 1:1 mm para las muestras: LDPE 2, LDPE SEP, LDPE SIL y LDPE MMT	204
Figura II-42. Imágenes SEM con una escala de 1:200 μm para las muestras: LDPE 2, LDPE SEP, LDPE SIL y LDPE MMT	205

APÉNDICE. MATERIALES Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

1. Materiales

Figura AP-1. Fotografías del reactor autoclave junto al motor de agitación y el baño termostizador	226
Figura AP-2. Esquema del montaje donde se realizaron las extracciones sucesivas del PP050 Isplen	228

2. Técnicas de caracterización y análisis

Figura AP-3. Viscosímetro capilar de Ubbelohde	232
Figura AP-4. Esquema de la cámara de trabajo. Dispositivo óptico utilizado para el análisis de la fotoluminiscencia y la PIL	238

Figura AP-5. Diagrama esquemático de la cámara CCD utilizada para el estudio con plasmas fríos	240
Figura AP-6. Esquema del Lumipol 2 [®] utilizado en las medidas de la quimioluminiscencia	241
Figura AP-7. Esquema del equipo de permeación barométrico empleado para la medida de los coeficientes de transporte	243
Figura AP-8. Fotografía del autotransformador utilizado y del baño de silicona	245
Figura AP-9. Esquema del circuito de medida utilizado para las medidas del crecimiento de las arborescencias eléctricas	246
Figura AP-10. Esquema de la célula donde se realiza la medida. Todo el sistema está introducido en una cuba con aceite de silicona	247
Figura AP-11. Esquema de la celda de medida y la configuración de los electrodos	249



Índice de esquemas

CAPÍTULO I. HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO

1. Síntesis y Preparación

Esquema I-1. Esquema de la activación del precursor metallocénico con MAO 17

Esquema I-2. Esquema de propagación mediante el mecanismo de inserción directa Cossee-Arlman y estado de transición con interacción α -agóstica asistiendo al mecanismo de inserción 17

2. Análisis Microestructural

Esquema I-3. Triadas y pentadas en el iPP 24

Esquema I-4. Estructuras de las inserciones 1,2 (cabeza-cola), 2,1 (cabeza-cabeza o cola-cola) y 1,3 en la cadena de PP 26

Esquema I-5. Nomenclatura utilizada para los carbonos de metileno de los copolímeros etileno-propileno 28

5. Fotoluminiscencia

Esquema I-6. Especie química promotora PE de la formación de cromóforos en MPP y MEP. Secuencia PPEP inserción de etileno, secuencia PPP con inserción de propileno 2,1-regiodefecto, secuencia PPEP con inserción 2,1 de propileno y de etileno, secuencia alternante de etileno PEPEP y secuencia EPEE inserción de propileno 80

6. Estabilidad Química: Degradación termo-oxidativa y por ataque con plasmas fríos

Esquema I-7. Esquema clásico de las etapas involucradas en el proceso de oxidación de poliolefinas 85

Esquema I-8. Mecanismo de desactivación de los radicales peroxilo descrito por Russell 86

CAPÍTULO II. MATERIALES NANOCOMPUESTOS DERIVADOS DE POLIETILENO

3. Preparación y Caracterización de los Materiales Compuestos

Esquema II-1. Disposición de las cadenas de polietileno para la celdilla unidad en los sistemas ortorrómbico y monoclinico 176

Índice tablas

CAPÍTULO I. HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE ETILENO-PROPILENO

1. Síntesis y Preparación

Tabla I-1. Características estructurales y de seguridad de los metallocenos	14
Tabla I-2. Condiciones de polimerización para los diferentes MPP	21
Tabla I-3. Condiciones de polimerización para los diferentes MEP ricos en propileno	21
Tabla I-4. Condiciones de polimerización para los diferentes MEP ricos en etileno	22
Tabla I-5. Condiciones de polimerización para los diferentes MPE	22
Tabla I-6. Muestras ZNPP y sus condiciones de extracción a partir del ZN193K211	23

2. Análisis Microestructural

Tabla I-7. Resultados del análisis microestructural obtenido por ^{13}C -RMN para los MPP	27
Tabla I-8. Resultados del análisis microestructural obtenido por ^{13}C -RMN para los ZNPP	27
Tabla I-9. Desplazamiento químico y asignación para las señales de metileno en los copolímeros etileno-propileno	29
Tabla I-10. Resultado microestructural obtenido por ^{13}C -RMN para los MEP ricos en propileno	32
Tabla I-11. Resultados del análisis microestructural obtenido por ^{13}C -RMN para los MEP ricos en etileno	33

3. Caracterización

Tabla I-12. Resultados de la caracterización realizada para la familia de MPP	40
Tabla I-13. Resultados de la caracterización realizada para la familia de ZNPP	41
Tabla I-14. Resultados de la caracterización obtenida para la familia de MEP ricos en propileno	41
Tabla I-15. Resultados de la caracterización obtenida para la familia de MEP ricos en etileno	41
Tabla I-16. Resultados de la caracterización obtenida para la familia de MPE	42

4. Relajaciones Mecanodinámicas

Tabla I-17. Resultados de la deconvolución de las curvas DMTA para las dos familias de polipropilenos estudiados. Temperaturas y % relativo de cada relajación para ZNPP y MPP	48
Tabla I-18. Resultados de la deconvolución de las curvas DMTA para la familia de los MEP estudiados. Temperaturas y % relativo de cada relajación	49
Tabla I-19. Temperaturas de las relajaciones DMTA para los MPE y los MEP ricos en etileno	49
Tabla I-20. Resultados de la caracterización DSC para las probetas de los MPP y ZNPP	51

Tabla I-21. Resultados de la caracterización DSC para las probetas de los copolímeros etileno-propileno	51
Tabla I-22. Resultados de la caracterización DSC para las probetas de los polietilenos	52

5. Fotoluminiscencia

Tabla I-23. Valores de la viscosidad intrínseca, cristalinidad, temperatura de fusión de las películas utilizadas y de las intensidades en el máximo obtenidas de los espectros de fotoluminiscencia	74
---	----

6. Estabilidad Química: Degradación termo-oxidativa y por ataque con plasmas fríos

Tabla I-24. Tiempos de inducción (OIT) calculados de las experiencias isoterma para la familia de MPP	91
Tabla I-25. Tiempos de inducción (OIT) calculados de las experiencias isoterma para las familias de MEP	91
Tabla I-26. Tiempos de inducción (OIT) calculados de las experiencias isoterma para las familias de MPE	91
Tabla I-27. Valores de la posición y la intensidad de la componente CL de la PIL para todas las muestras e intensidad de la fosforescencia emitida en fotoluminiscencia	117

7. Propiedades de Transportes de Gases

Tabla I-28. Coeficientes de difusión en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \cdot 10^7$ de los polímeros estudiados en este capítulo	132
--	-----

CAPÍTULO II. MATERIALES NANOCOMPUESTOS DERIVADOS DE POLIETILENO

2. Materiales

Tabla II-1. Ficha técnica del LDPE Alcudia [®] 003 proporcionada por Repsol YPF	144
Tabla II-2. Ficha técnica del HDPE Alcudia [®] 6006 proporcionada por Repsol YPF	144
Tabla II-3. Propiedades de la sepiolita comercial Pangel [®]	150
Tabla II-4. Fracción en peso de contenido orgánico obtenido a partir de los datos de TGA y espaciado interlaminar para las cargas inorgánicas laminares empleadas obtenido a partir de los Rayos X	152

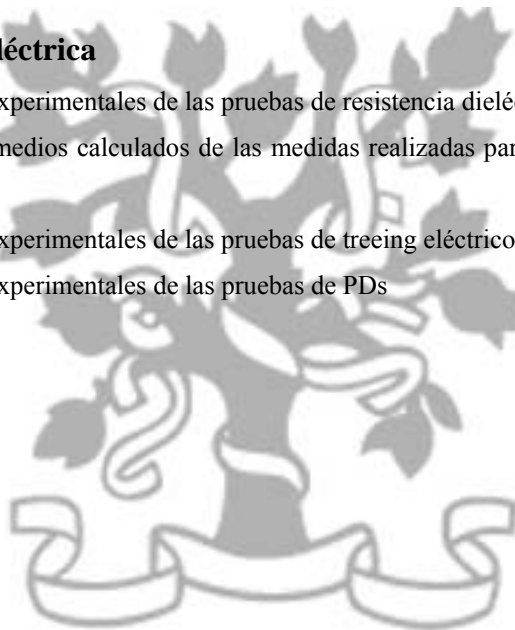
3. Preparación y Caracterización de los Materiales Compuestos

Tabla II-5. Parámetros de mezclado según el tipo de polímero utilizado con las cargas comerciales	153
--	-----

Tabla II-6. Parámetros utilizados en el mezclado a tres pasos del LDPE con las nanocargas funcionalizadas	155
Tabla II-7. Condiciones de moldeo y dimensiones nominales utilizadas en las medidas eléctricas	155
Tabla II-8. Resultados obtenidos del análisis calorimétrico para los materiales compuesto derivados de LDPE	163
Tabla II-9. Resultados obtenidos del análisis calorimétrico para los materiales compuesto derivados de HDPE	163
Tabla II-10. Resultados obtenidos del análisis termogravimétrico bajo flujo de N ₂ para los materiales compuesto derivados de LDPE y HDPE	166
Tabla II-11. Resultados obtenidos del análisis termogravimétrico bajo flujo de aire para los nanocompuestos derivados de LDPE	166
Tabla II-12. Datos obtenidos de los difractogramas WAXS para todos los materiales	172

4. Estabilidad Dieléctrica

Tabla II-13. Valores experimentales de las pruebas de resistencia dieléctrica	194
Tabla II-14. Valores medios calculados de las medidas realizadas para el cálculo del TIV y BDV	195
Tabla II-15. Valores experimentales de las pruebas de treeing eléctrico	196
Tabla II-16. Valores experimentales de las pruebas de PDs	197



Glosario de términos

Abreviatura	Descripción
λ	Longitud de onda
η_0	Viscosidad del disolvente
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación
ΔH_f	Entalpía de fusión de la muestra
$\Delta H_f^{100\%}$	Entalpía de fusión de la muestra 100 % cristalina
η_r	Viscosidad relativa
η_{sp}	Viscosidad específica
$^{13}\text{C-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
1- λ	Cristalinidad
AC	Corriente Alterna
aPP	Polipropileno atáctico
BDT	Tiempo total de rotura dieléctrica
BDV	Voltaje de rotura dieléctrica
BET	Isoterma de Brunauer, Emmett y Teller
c.p.s	Cuentas por segundo
CCD	Dispositivo carga-acoplado
C_k	Capacidad de acoplamiento
CL	Quimioluminiscencia
CL-PIL	Componente quimioluminiscente de la PIL
Cp	Ciclopentadienilo
D	Coefficiente de difusión
Da	Dalton
DMTA	Análisis termo-mecanodinámico
DPS	Descarga Parcial Superficial
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
E_{act}	Energía de activación
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
GG	Configuración <i>gauche-gauche</i>
HPDE	Polietileno de alta densidad
I.C	Índice de carbonilo
I_a	Área del halo amorfo
I_c	Área total de los picos de difracción de la fase cristalina

I _{CL}	Intensidad de quimioluminiscencia
Ind	Indenilo
iPP	Polipropileno isotáctico
IR	Infrarrojo
ITO	Óxido de indio y estaño
K y a	Constantes de Mark-Houwink-Sakurada
kDa	KiloDalton
LDPE MMT	Nanocompuesto de montmorillonita al 5%
LDPE SEP	Nanocompuesto de sepiolita al 5%
LDPE SIL	Nanocompuesto de sílice al 5%
LDPE	Polietileno de baja densidad
MAO	Metilaluminoxano
MEP	Copolímero etileno-propileno metalocénico
<i>meso-</i>	Mesómero
MLE	Estimación de la máxima probabilidad
MPP	Polipropileno metalocénico
ZNPP	Polipropileno metalocénico
mr	Interrupción táctica de la isotacticidad
MST25 MMT	Disolución concentrada al 25% de montmorillonita
MST25 SEP	Disolución concentrada al 25% de sepiolita
MST25 SIL	Disolución concentrada al 25% de sílice
MST40 MMT	Disolución concentrada al 40% de montmorillonita
MST40 SIL	Disolución concentrada al 40% de sepiolita
MST40 SIL	Disolución concentrada al 40% de sílice
M _v	Peso Molecular promedio viscoso
M _w	Peso Molecular en peso
MWD	Distribución de pesos moleculares
mx	Interrupción de la isotacticidad
n _l	Longitud media isotáctica
N ^o CAS	Código identificación químico internacional
OIT	Tiempo de inducción a la oxidación
\underline{P}	Estereodefecto <i>racémico</i> (r)
P*	Regio-insercción secundaria 2,1 cola-cola
PD	Descarga Parcial
PE	Polietileno
P _{ETILENO}	Presión de etileno
PIL	Luminiscencia Inducida por Plasma
PMMA	Polimetilmetacrilato

PP	Polipropileno
$P_{\text{PROPILENO}}$	Presión de propileno
PRPD	Resolución de Fase de la Descarga Parcial
PTBD	Tiempo de propagación de la arborescencia eléctrica
<i>rac-</i>	Racémico
RLC	Circuito eléctrico de medida en serie
SAXS	Dispersión de Rayos X a ángulos bajos
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental
sPP	Polipropileno sindiotáctico
t_0	Tiempo de paso del disolvente puro por el capilar
T_{10}	Temperatura a la cual se ha producido un 10 % de pérdida de peso
T_5	Temperatura a la cual se ha producido un 5 % de pérdida de peso
TBD	Tiempo transcurrido desde el inicio de aplicación de la tensión hasta la ruptura eléctrica del material
T_c	Temperatura de cristalización
T_{deg}	Temperatura de degradación
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
T_f	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T_i	Temperatura de inicio de la degradación
TIV	Voltaje de la aparición de la primera descarga parcial
TMA	Trimetilaluminio
T_{max}	Temperatura del máximo de la primera derivada
T_{res}	Temperatura del residuo de la degradación
TTI	Tiempo de aparición de la primera descarga parcial
UV	Ultravioleta
WAXS	Dispersión de Rayos X a ángulos altos
XLDPE	Polietileno de Baja Densidad Reticulado
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
Z_M	Impedancia de medida

η	Viscosidad
η_{inh}	Viscosidad inherente
η_{red}	Viscosidad reducida

Caracteres griegos

Descripción

γ <i>gauche</i>	Tipo apantallamiento
Polimorfo α	Tipo de cristal
Polimorfo γ	Tipo de cristal
PP $_{\beta\beta}$	Señal de carbono primario en función de su entorno molecular
PP $_{\beta\delta}$	Señal de carbono primario en función de su entorno molecular
PP $_{\delta\delta}$	Señal de carbono primario en función de su entorno molecular
PP $_{\beta\beta}$	Señal de carbono primario en función de su entorno molecular
PP $_{\beta\delta}$	Señal de carbono primario en función de su entorno molecular
PP $_{\delta\delta}$	Señal de carbono primario en función de su entorno molecular
Relajación α	Tipo de relajación mecánica
Relajación β	Tipo de relajación mecánica
Relajación γ	Tipo de relajación mecánica
S $_{\alpha\delta}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
S $_{\beta\beta}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
S $_{\beta\gamma}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
S $_{\beta\delta}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
S $_{\gamma\gamma}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
S $_{\gamma\delta}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
S $_{\delta\delta}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular

$S_{\alpha\beta}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
$S_{\alpha\gamma}$	Señal de carbono secundario en función de su entorno molecular
sub- T_g	Temperatura por debajo de la T_g
T_α	Temperatura de la relajación mecánica α
T_β	Temperatura de la relajación mecánica β
T_γ	Temperatura de la relajación mecánica γ



Glossary of Terms

Abbreviation	Description
λ	Wavelength
η_0	Solvent viscosity
λ_{exc}	Excitation wavelength
ΔH_f	Melting enthalpy
$\Delta H_f^{100\%}$	Melting enthalpy (100% crystalline)
η_r	Relative viscosity
η_{sp}	Specific viscosity
$^{13}\text{C-RMN}$	^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance
1- λ	Crystallinity
AC	Alternating current
aPP	Atactic Polypropylene
BDT	Time to breakdown
BDV	Breakdown Voltage
BET	Isotherm of Brunauer, Emmett and Teller
c.p.s	Counts per second
CCD	Charge coupled-device
C_k	Coupling capacity
CL	Chemiluminescence
CL-PIL	Chemiluminescence component of PIL
Cp	Cyclopentadienyl
D	Diffusion Coefficient
Da	Dalton
DMTA	Dynamic mechanical thermal analysis
DPS	Superficial partial discharge
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E_{act}	Activation Energy
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
GG	<i>gauche-gauche</i> configuration
HDPE	High Density Polyethylene
I.C	Carbonyl index
I_a	Amorphous area
I_c	Total area of the crystalline peaks
I_{CL}	Chemiluminescence intensity
Ind	Indenyl
iPP	Isotactic polypropylene

IR	Infrared
ITO	Tin-doped indium oxide
K y a	Mark-Houwink-Sakurada constants
kDa	KiloDalton
LDPE MMT	Montmorillonite nanocomposite
LDPE SEP	Sepiolite nanocomposite
LDPE SIL	Silica nanocomposite
LDPE	Low Density Poly Ethylene
MAO	Methylaluminoxane
MEP	Metallocenic ethylene-propylene copolymer
<i>meso-</i>	Mesomeric
MLE	Maximum Likelihood Estimation
MPP	Metallocenic polypropylene
ZNPP	Ziegler-Natta polypropylene
mr	Tactic interruption
MST25 MMT	Concentrate dissolution of montmorillonite-25%
MST25 SEP	Concentrate dissolution of sepiolite-25%
MST25 SIL	Concentrate dissolution of silica-25%
MST40 MMT	Concentrate dissolution of montmorillonite-40%
MST40 SEP	Concentrate dissolution of sepiolite-40%
MST40 SIL	Concentrate dissolution of silica-40%
M_v	Viscosity average molar mass
M_w	Molecular Weight
MWD	Molecular Weight Distribution
mx	Isotacticity interruption
n1	Average isotactic length
N ^o CAS	Chemical Abstracts Services
OIT	Oxidation Induction Time
<u>P</u>	<i>Racemic</i> stereodeflect
P*	Secondary 2,1-regio-insertion tail to tail
PD	Partial dischargue
PE	Polyethylene
P _{ETILENO}	Ethylene pressure
PIL	Plasma Induced Luminescecne
PMMA	Polymethylmethacrylate
PP	Polypropylene
P _{PROPILENO}	Propylene Pressure
PRPD	Resolution phase partial dischargue
PTBD	Propagation Time
<i>rac-</i>	Racemic

RLC	Electrical circuit
SAXS	Small Angle X Ray Scattering
SEM	Scanning Electron Microscopy
sPP	Syndiotactic polypropylene
t_0	Time of pure solvent
T_{10}	Temperature of 10% weight loss
T_5	Temperature of 5% weight loss
TBD	Breakdown Time
T_c	Crystallization temperature
T_{deg}	Degradation temperature
TEM	Transmission electron microscopy
T_f	Meeting Temperature
T_g	Glass Temperature
TGA	Thermogravimetric Analysis
T_i	Temperature onset of the degradation
TIV	Voltage Inception Time
TMA	Trimethylaluminium
T_{max}	Temperature of the first derivate
T_{res}	Temperature of residue of the degradation
TTI	Time to Inception
UV	Ultraviolet
WAXS	Wide Angle X Ray Scattering
XLDPE	Cross Linked Low Density Polyethylene
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Z_M	Impedance
η	Viscosity
η_{inh}	Inherent viscosity
η_{red}	Reduced viscosity

Greek Characters

Description

γ <i>gauche</i>	Type of shielding
α polymorph	Type of polymorphism
γ polymorph	Type of polymorphism
$PP_{\beta\beta}$	Methyl signal according the molecular environment
$PP_{\beta\delta}$	Methyl signal according the molecular environment
$PP_{\delta\delta}$	Methyl signal according the molecular environment
$PP_{\beta\beta}$	Methyl signal according the molecular environment

$PP_{\beta\delta}$	Methyl signal according the molecular environment
$PP_{\delta\delta}$	Methyl signal according the molecular environment
α Relaxation	Type of Mechanical relaxation
β Relaxation	Type of Mechanical relaxation
γ Relaxation	Type of Mechanical relaxation
$S_{\alpha\delta}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\beta\beta}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\beta\gamma}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\beta\delta}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\gamma\gamma}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\gamma\delta}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\delta\delta}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\alpha\beta}$	Methylene signal according the molecular environment
$S_{\alpha\gamma}$	Methylene signal according the molecular environment
sub- T_g	Temperature below T_g
T_α	α relaxation temperature
T_β	β relaxation temperature
T_γ	γ relaxation temperature



Resumen

Este trabajo de Tesis Doctoral fue originalmente pensado como la búsqueda exploratoria de los elementos estructurales que dirigen un gran número de propiedades en las poliolefinas.

Las propiedades del nivel estructural menor gobierna jerárquicamente el siguiente nivel estructural, desde la microestructura a la morfología. Por lo tanto, una estructura molecular concreta producirá una morfología determinada. Modificaciones pequeñas de la estructura de la cadena no producirán cambios en la morfología; sin embargo, a partir de una microestructura crítica, el conjunto de los niveles estructurales serán transformados.

Al mismo tiempo, aparece el tipo de estudio necesario para mejorar el conocimiento del comportamiento de los nanocompuestos de polietileno. En este caso, la idea era la de distinguir de manera clara cuando las características estructurales más importantes provenían desde la propia partícula o de la modificación producida en la estructura del polímero por la presencia de ésta.

Se ha realizado un riguroso estudio para las mejores condiciones de procesado, una minuciosa caracterización de la dispersión de la partícula, de la fase amorfa y de la estructura de la fase cristalina, unido a un estudio de la estabilidad térmica y eléctrica.

Siendo un trabajo exploratorio, esta Tesis Doctoral responde algunas preguntas pero al mismo tiempo plantea otras muchas que detalladamente se proponen en la sección de Cuestiones Pendientes al final de la Tesis como un trabajo para el futuro.

Summary

This PhD Thesis was originally thought of as an exploratory search for the relevant structural elements driving a number of features in polyolefins.

The lower level structural features govern the hierarchically next structural levels, from microstructure to morphology. Hence, a given chain structure will produce a given morphology. Sufficiently small modifications of the chain structure will not produce changes in morphology; however, from a critical microstructure on, the whole of the structural levels will be transformed.

At the same time, it appeared very much in the same systematic working line the type of systematic studies necessary for a better understanding of the most characteristic features of polyethylene/inorganic particle nanocomposite behaviour. In this case, the scope was to distinguish clearly when the relevant structural feature is the particle itself and when the relevant feature is a modification produced in the structure of the polymer by the presence of the particle.

First, a thorough study of the best processing conditions, leading to optimum particle dispersion was carried out. Second, a thorough characterization of the particle dispersion, of the polymer amorphous phase structure and of the crystalline phase were performed, together with a thermal and electrical stability study.

Being an exploratory work, this Thesis answers some questions but at the same time poses many others, detailed in the Future Issues section, so that future research lines in a number of topics are proposed at the end of the Memory.

Motivaciones y Antecedentes

Los sucesivos niveles de estructura en los polímeros, sean estos polímeros naturales con actividad biológica o polímeros de síntesis, introducen por un lado una flexibilidad de comportamiento imposible de alcanzar por estructuras más sencillas y por otro una dependencia “en cadena” de los niveles estructurales superiores en los niveles estructurales inferiores, que complica enormemente la identificación de las estructuras responsables de los comportamientos o propiedades. Así, un defecto composicional (estructura primaria) en cualquier cadena polimérica puede conducir a la alteración de la población conformacional (hélices o planos) de la cadena (segundo nivel estructural) que a su vez modificará el desarrollo de estructuras terciarias (plegamiento tridimensional de la cadena), lo que además afectará en muchas ocasiones al desarrollo o no de morfologías concretas, por ejemplo de cristales.

Dado que el comportamiento de los polímeros depende del conjunto de su estructura, es en ocasiones casi imposible comprender cual es la raíz de las variaciones de comportamiento en compuestos muy semejantes, que difieren por la presencia o ausencia de elementos que están en proporciones pequeñas. Dos tipos de materiales muy interesantes en el campo de los polímeros se encuentran dentro de este supuesto: los materiales nanocompuestos de base polimérica, en los que se incorporan pequeñas cantidades de nanopartículas inorgánicas y los copolímeros en los que uno de los co-monómeros se encuentra en muy pequeña proporción. Los copolímeros *sensu lato* pueden comprender homopolímeros con una cierta cantidad de defectos en su cadena, bien sean composicionales, tácticos o de otro tipo.

En definitiva, siguiendo esta línea de pensamiento, se puede considerar a los polímeros reales (con su ineludible fracción de defectos), a los copolímeros con baja presencia de uno de los co-monómeros y a los nanocompuestos de base polimérica como un “mismo” tipo de materiales en los que el polímero, caracterizado por un comportamiento dado, convive con estructuras extrínsecas o intrínsecas a la cadena que modifican ese comportamiento. Desde esta perspectiva se pueden estudiar las propiedades del sistema en su conjunto como una variación de las propiedades del polímero puro al ir introduciendo progresivamente pequeñas cantidades de un elemento estructural distinto. Si somos capaces de controlar la introducción de estas estructuras extrínsecas e intrínsecas, de caracterizar las alteraciones estructurales en todos los

niveles (primero, segundo, tercero y morfológico) y finalmente de estudiar las alteraciones del comportamiento que todo ello supone, seremos capaces de comprender el origen estructural y mecanístico de las propiedades, los procesos por los que estas se modifican y eventualmente haciendo uso de estos conocimientos básicos, podremos controlar las propiedades finales del material, lo que es evidentemente un objetivo de primer orden en el Área de Materiales.

Esta es la aproximación que se ha empleado en el trabajo recogido en esta Memoria. Los párrafos anteriores describen más una aspiración o declaración de intenciones que un propósito u objetivo cumplido en esta Memoria. La Memoria está dividida en dos partes. En la primera se estudian propiedades mecanodinámicas, de fotoluminiscencia, y de transporte de una serie de copolímeros etileno-propileno en los que la concentración tanto de uno como de otro monómero se ha variado sistemática y ligeramente. Además se efectúa un completo estudio de estabilidad termo-oxidativa y de estabilidad bajo la acción de plasma fríos. La consecución de los objetivos de la Memoria requería disponer de una amplia muestra de homo y copolímero de etileno y propileno con características composicionales y de peso molecular muy concretas. Se puso en marcha entonces un trabajo, sin precedentes en nuestro laboratorio, de síntesis de poliolefinas con catalizadores metalocénicos, concretamente, de síntesis de polipropileno, polietileno, y de copolímeros de ambos. Un aspecto capital de esta Parte I es el estudio de cómo los defectos composicionales afectan a la estructura del polímero en todos los niveles (conformacional, morfológico, peso molecular), para poder posteriormente determinar de qué aspecto estructural concreto depende cada propiedad específica. Es por ello que el capítulo de caracterización tiene un peso más importante que en estudios semejantes a los llevados a cabo en esta Memoria.

De la misma manera que la Parte I de la Memoria estudia el efecto sobre la estructura y el comportamiento de la introducción de defectos composicionales (intrínsecos) en una cadena poliolefínica, la Parte II estudia el efecto sobre la estructura y el comportamiento de la introducción de partículas inorgánicas (extrínsecas) de naturaleza muy definida en poliolefinas. En lugar de modificar controladamente la fracción de co-monómero, como en la Parte I, pareció más interesante en este caso seleccionar una única composición y una única matriz polimérica y en cambio variar la geometría de la partícula, su tamaño y su estructura superficial. Este planteamiento, junto con la necesidad de cantidades elevadas de material, justifica el que se haya trabajado en esta Parte II con dos poliolefinas comerciales, concretamente con un

polietileno de baja densidad y otro de alta densidad. Esto ha sido así porque los aspectos estructurales básicos de la adición de partículas inorgánicas a matrices poliméricas son la percolación de las partículas y el establecimiento de interfases más o menos extensas en torno a las partículas inorgánicas. La percolación depende de la relación de aspecto (geometría y tamaño) mientras que el establecimiento de fracciones más o menos importantes de polímero interfacial depende de la cantidad de superficie inorgánica introducida en el seno polímero (una vez más geometría y tamaño) y del tipo de interacción que se establezca entre el polímero y la partícula (naturaleza química de la superficie). En el caso de estos nanocompuestos se ha estudiado la estabilidad térmica y eléctrica.

CAPÍTULO I
HOMOPOLÍMEROS Y COPOLÍMEROS
DE ETILENO-PROPILENO

1 Síntesis y Preparación

1.1 Antecedentes

La producción de plástico ha crecido de manera exponencial desde 1950, alcanzando una producción mundial de más de 250 millones de toneladas en 2007. El polipropileno (PP) es uno de los termoplásticos con un mayor crecimiento en el mercado, dentro de los polímeros conocidos como *commodities* ya que con una producción de cerca de 45 millones de toneladas en 2007 es, junto al polietileno de alta densidad (HDPE), el polímero de mayor consumo en todo el mundo, esperándose un crecimiento anual del 6 % hasta llegar a los 50 millones de toneladas en el año 2010¹. La demanda total de polipropilenos metalocénicos para 2010 está estimada en unos 12 millones de toneladas, equivalente al 20 % del consumo total global².

La primera síntesis de este material se remonta a 1869 cuando Berthelot obtuvo, a partir de la reacción de propileno con ácido sulfúrico, un aceite viscoso a temperatura ambiente, carente de propiedades interesantes para el caso de aplicaciones industriales. Los primeros pasos hacia el control de la polimerización de poliolefinas, fueron dados por Karl Ziegler y su grupo en 1953. Mientras investigaban la oligomerización de etileno en presencia de grupos alquílicos de aluminio, descubrieron que ciertos metales de transición eran eficientes catalizadores. Observaron que en presencia de activadores alquílicos de aluminio, zirconio y haluros de titanio, se catalizaba el proceso de poli-inserción, obteniendo polietileno lineal de alta densidad con pesos moleculares altos. Un año después Giulio Natta introdujo los procesos de polimerización estereoselectiva de α -olefina y de dienos. El descubrimiento de Ziegler-Natta junto con la catálisis tipo Phillips (libre-activador-alquilo, $\text{SiO}_2/\text{CrO}_3$), iniciaron un rápido crecimiento en la tecnología de poliolefinas y en la producción de materiales de poliolefina con grandes posibilidades de aplicación. En 1963 Ziegler y Natta fueron galardonados con el Premio Nóbel en química³.

La polimerización de etileno con catalizadores tipo metalocénico fue presentada por primera vez en 1957. Inicialmente, estos catalizadores presentaban una actividad muy baja debido al co-catalizador empleado (Et_2AlCl o Et_3Al)^{4,5}. En 1973 Reichert y

¹ *Plastics business data and charts*, www.plasticeurope.org 13.02.2008.

² K. B. Sinclair. *Macromol. Symp.*, **173**, 237 (2001).

³ R. Mülhaupt, G. Fink, H-H. Brintzninger. Eds. Springer-Verlag, Berlin, 35 (1995).

⁴ G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).

⁵ D. S. Breslow, N. R. Newburg. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).

Meyer descubrieron que las trazas de agua aumentaban la actividad del sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{TiEtCl}/\text{EtAlCl}_2$.⁶ El trabajo de Sinn y Kaminsky, presentado en 1980, es considerado como el desencadenante de la evolución de los sistemas catalíticos metallocénicos de alta actividad.⁷ Ellos presentaron un sistema de catálisis de etileno de gran actividad utilizando Cp_2ZrMe_2 activado con Metilaluminoxano (MAO), que había sido producido por la hidrólisis parcial de trimetilaluminio (TMA). Motivados con los descubrimientos de Sinn y Kaminsky, otros investigadores procedieron a desarrollar los metallocenos estereoselectivos. En 1982 Wild informó de la síntesis del *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$, que pertenece al grupo de simetría C_2 .⁸ En 1984 Ewen⁹ produjo en parte polipropileno isotáctico con una mezcla *rac/meso* de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ y un año más tarde el grupo de Kaminsky sintetizó polipropileno isotáctico (iPP) con *rac*- $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$.¹⁰ Desde que se descubrió la familia de catalizadores metallocénicos de alta actividad, los investigadores han intensificado el estudio, produciendo un gran número de artículos y patentes en el área de la polimerización con catalizadores metallocénicos.

Los investigadores en catálisis han enfocado su estudio hacia la mejora de la productividad y estereoselectividad para poder modificar las propiedades morfológicas, mecánicas, reológicas y ópticas de las poliolefinas. Los metallocenos gracias a su catálisis con un único centro activo, permiten el control del peso molecular (M_w), la regio- y estereoselectividad, grupos terminales, microestructura, morfología y especialmente la incorporación de co-monómeros⁴. En efecto, los catalizadores metallocénicos ofrecen un gran potencial para la producción de copolímeros etileno-propileno que son una nueva generación de elastómeros. Con este tipo de catalizadores se pueden preparar copolímeros con estrechas distribuciones de pesos moleculares, algo que no es posible con la catálisis Ziegler-Natta¹¹. Dentro del propósito de este trabajo, la inserción de una pequeña cantidad de etileno en la cadena del polipropileno nos permite variar la microestructura composicional y estudiar en qué medida ésta afecta a las propiedades térmicas, mecánicas y de estabilidad del material^{12,13}.

⁶ K. H. Reichert, K. R. Meyer. *Makromol. Chem.*, **169**, 163 (1973).

⁷ H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 390 (1980).

⁸ F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H-H. Brintzinger. *J. Organomet. Chem.*, **232**, 247 (1982).

⁹ J. A. Ewen. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984).

¹⁰ W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24**, 507 (1985).

¹¹ M. Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco, I. Camurati, M. Destro. *Macromolecules*, **31**, 3409 (1998).

¹² J. Voegelé, C. Troll, B. Rieger. *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 1918 (2002).

¹³ T. Seraidaris, B. Löfgren, J. V. Seppälä, W. Kaminsky. *Polymer*, **47**, 107 (2006).

Este control va más allá del alcance de la comercialmente usada catálisis heterogénea Ziegler-Natta, que se caracteriza porque tiene lugar a partir de varios centros activos con diferentes actividades y estereoselectividades de inserción del monómero, dificultando de este modo la síntesis de poliolefinas con una distribución estrecha en tacticidad y en peso molecular.

Como consecuencia de todo lo explicado anteriormente, la catálisis metalocénica de los homopolímeros y copolímeros de etileno-propileno, es la más idónea para controlar la composición, la microestructura y el peso molecular y, por tanto, estudiar la correlación de cada uno de estos parámetros con las propiedades finales del material. No obstante, en esta Memoria se ha considerado interesante hacer un estudio comparado de los polipropilenos metalocénicos con una serie de polipropilenos Ziegler-Natta, de diferente peso molecular y microestructura. La diferencia básica entre un PP isotáctico Ziegler-Natta y uno metalocénico es que la distribución intramolecular de los defectos configuracionales tiende a ser estereobloque en los primeros y al azar en los segundos. Esta diferencia puede ser determinante en las propiedades de estos materiales, como de hecho se ha comprobado para la velocidad de cristalización y la distribución polimórfica¹⁴.

1.2. Introducción

Las poliolefinas utilizadas para la realización de la presente Memoria se han obtenido mediante síntesis con catalizadores metalocénicos y mediante fraccionamientos sucesivos a partir de una poliolefina Ziegler-Natta comercial suministrada por Repsol YPF.

Catálisis metalocénica: Los catalizadores metalocénicos están compuestos por dos componentes fundamentales: un precursor metalocénico y un co-catalizador. El precursor de la catálisis metalocénica está definido como un d^0 , un compuesto organometálico pseudo-tetraédrico, en el cual un átomo de un metal de transición lleva dos ligandos tipo ciclopentadienilo (Cp) y dos ligandos σ -donadores. Los átomos de metal de transición más comúnmente utilizados son los pertenecientes al grupo IVB de la tabla periódica (Ti, Zr y Hf) y los ligandos σ son típicamente iones cloro (Cl). Los ligandos tipo Cp aromáticos están enlazados al metal mediante un enlace tipo π y a

¹⁴ R. G. Alamo. *Polímeros: Ciencia y tecnología*, **13(4)**, 270 (2003).

menudo aparecen conectados uno a otro mediante una unidad que actúa como puente. Se ha estudiado ampliamente el efecto que tiene en el funcionamiento del catalizador, las características de los distintos ligandos (tamaño y carácter donador de electrones) y la presencia y tipo de puente, que por una parte proporciona una mayor rigidez a la estructura del catalizador, ya que impide la rotación de los anillos de los ligandos sobre sus ejes de coordinación y por otra, varía el ángulo de apertura del complejo¹⁵. Así, los catalizadores ansa-metalocénicos (del latín *ansa*=asa) quirálmente sustituidos con puentes de uno o varios átomos polimerizan las α -olefinas con una estereoselectividad alta. Una característica única de los precursores metalocénicos es que permiten la modificación del entorno de su centro metálico a través de cambios en las unidades tipo puente, los ligandos o a través de la introducción de sustituyentes en el ligando. Esto es una característica esencial para la evolución a una rápida catálisis. Los ligandos voluminosos dificultan la coordinación del monómero con el centro activo al aumentar el impedimento estérico, produciendo una ralentización en la velocidad de propagación. Adicionalmente, este hecho promueve una discriminación en la orientación, favoreciendo las inserciones donde sea mínima la repulsión entre los sustituyentes de la última unidad monomérica insertada y los ligandos. Sin embargo, la presencia de ligandos donadores de electrones sobre el anillo aromático de los ligandos, promueven un aumento en la velocidad catalítica¹⁶. Otros tipos de ligandos donadores de electrones, reducen la carga positiva sobre el metal de transición, debilitando el enlace metal-alquilo, aumentando la densidad electrónica en el metal de transición, acelerando la velocidad de polimerización y la de transferencia de cadena mientras reduce la estereoespecificidad¹⁷⁻¹⁹. La gran versatilidad de este tipo de sistemas catalíticos ha permitido la obtención de gran variedad de poliolefinas distintas con un nivel de control estructural muy alto.

Los polímeros que se estudian en esta Memoria se dividen en tres grupos dentro de las familias de las poliolefinas: homopolímeros de propileno (MPP) y de etileno (MPE) y copolímeros etileno-propileno (MEP) con un amplio rango de composiciones. Tanto para los homopolímeros de propileno como para sus copolímeros, los catalizadores utilizados durante el proceso de síntesis generan un centro quiral que

¹⁵ H. G. Alt, A. Köppl. *Chem. Rev.*, **100**, 1205 (2000).

¹⁶ M. Brookhart, L. H. Green, L. Wong. *Prog. Inor. Chem.*, **36**, 1 (1988).

¹⁷ W. Spalek, F. Kiiber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Psulus. *Organometallics*, **13**, 954 (1994).

¹⁸ T. Mise, S. Miya, H. Yamakazi. *Chem. Lett.*, **10**, 1853 (1989).

¹⁹ A. Ravazi, J. L. Atwood. *J. Am. Chem. Soc.*, **11**, 7529 (1993).

conlleva la inserción de la olefina pro-quiral por el mismo plano enantiómero y, por tanto, producen una configuración isotáctica de la cadena. En esta configuración los grupos metilo están siempre hacia el mismo lado del plano de simetría definido por la cadena en una conformación completamente *trans*. En el caso de las configuraciones sindiotáctica y atáctica, la disposición de los grupos metilo es alternante o al azar respectivamente. Estas estructuras se presentan en los esquemas de la Figura I-1.

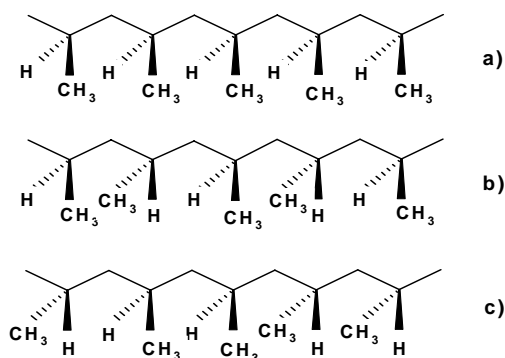


Figura I-1. Configuraciones espaciales del polipropileno. a) Isotáctica-iPP, b) sindiotáctica-sPP y c) atáctica-aPP.

Las propiedades finales del polipropileno dependen de la tacticidad. Si el polímero es isotáctico o sindiotáctico, se generan cadenas con una conformación regular con capacidad de cristalización mientras que, si el polímero es atáctico, no tendrá capacidad para cristalizar y será amorfo.

Los metallocenos utilizados para la síntesis de los homo- y copolímeros han sido dos catalizadores con puente tipo *ansa* y pertenecientes al grupo de simetría C_2 , lo que supone la presencia de un eje de simetría binario en la molécula. Son dos catalizadores de configuración racémica específicos para la síntesis de polipropileno isotáctico, donde el metal de transición es Zr y los ligandos a los que se coordina son grupos Indenilo (Ind). Estos son: I) *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (Aldrich; www.sigmaldrich.com) y II) *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ (Strem Chemicals; www.strem.com). Sus estructuras se muestran en la Figura I-2 y su ficha técnico junto a los de seguridad en la Tabla I-1.

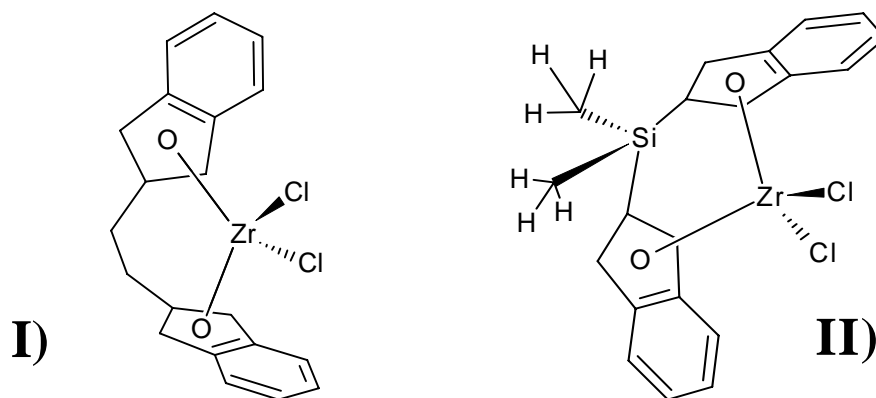


Figura I-2. Estructura química de los catalizadores: I) *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ y II) *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂

La única diferencia estructural entre ambos catalizadores es el tipo de puente de unión entre los ligandos. El número de átomos puente es un factor importante ya que disminuye la actividad catalítica al aumentar. Cuanto más corta es la distancia puente, mayor es el ángulo de apertura de los ligandos y el centro activo es más accesible. El puente Me₂Si tiene un ángulo de apertura de aproximadamente 110 ° y el del C₂H₄ de 75°. Esta diferencia justifica la menor actividad que presenta el catalizador I. Por otra parte, al estrechar el espacio entre ligandos aumenta la interacción estérica de éstos con el monómero y la cadena final, haciendo que la diferencia energética entre las dos posiciones pro-quirales del monómero disminuya. La consecuencia es que la probabilidad de que se produzcan estereerrores es mayor.

Tabla I-1. Características estructurales y de seguridad de los metallocenos

Metaloceno	Fórmula Molecular	M _w (gr/mol)	Nº CAS	Pureza	Seguridad
<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ Zr	418.47	100080-82-8	97%	R: 22-34-40 S: 26-36/37/39-45
<i>rac</i> -Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₂ SiZr	448.53	121009-93-6	97%	R: 22-34-40 S: 26-36/37/39-45

Este tipo de catalizadores poseen una estructura tipo *sandwich* y por si solos no son activos sino que necesitan la presencia de un co-catalizador. El co-catalizador más conocido y usado es el MAO que se obtiene por hidrólisis controlada de TMA, pero su composición exacta y estructura no está todavía clara²⁰. Como se muestra en la Figura I-

²⁰ L. Negureanu, R. W. Hall, L. G. Butler, L. A. Simeral. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 168 (2006).

3, se han propuesto varias estructuras²¹, desde las cadenas lineales en una dimensión a los *clusters* en tres dimensiones, siendo la estructura en jaula la última en postularse²²⁻²⁴.

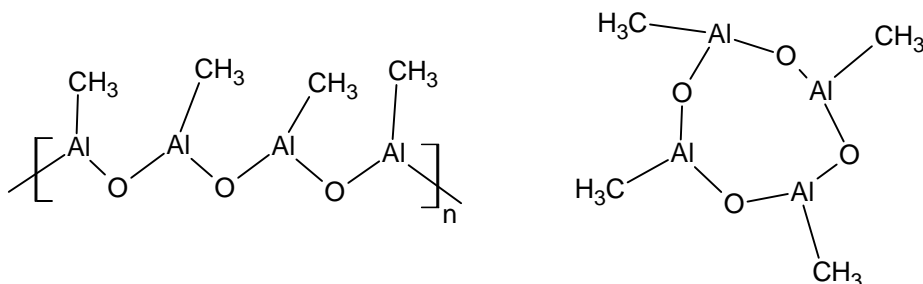


Figura I-3. Estructuras químicas del MAO, en su forma lineal y cíclica

El MAO activa al precursor metalocénico mediante la formación de complejos catiónicos alquílicos. EL MAO forma un anión que estabiliza la especie catiónica metalocénica activa, dando lugar a un par iónico. La razón por la que se utilizan grandes excesos de MAO en las soluciones para obtener actividades de polimerización aceptables y perfiles cinéticos relativamente estables no está clara. La relación típica Al/Zr usada para los sistemas de catálisis homogénea oscilan desde 1000 hasta 10000, mientras que relaciones tan bajas como 100 tienen problemas para catalizar la mayoría de los sistemas²⁵.

Además del tipo de catalizador, existen otras variables que se han utilizado en esta memoria para variar el peso molecular y la microestructura del polipropileno. Estas son la temperatura de polimerización, las concentraciones del catalizador, del MAO y del monómero.

La actividad, la estereoregularidad y el peso molecular dependen de la temperatura²⁵. De manera general, los catalizadores metalocénicos exhiben un intervalo de temperaturas donde la actividad catalítica es máxima. Un aumento en la temperatura de polimerización promueve una distorsión en la conformación de los ligandos de los catalizadores homogéneos. El resultado es una disminución de la estereoselectividad del catalizador en la inserción del propileno. Además, el aumento de la temperatura favorece los procesos de transferencia de cadena conduciendo a la formación de polímeros con menor peso molecular.

²¹ E. Y. X. Chen, T. J. Marks. *Chem. Rev.*, **100**, 1391 (2000).

²² M. R. Mason, J. M. S. G. Smith, Bott, A. R. Barron. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4971 (1993).

²³ M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Støvneng. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3106 (2000).

²⁴ I. I. Zakharov, V. A. Zakharov. *Macromol. Theory Simul.*, **10**, 108 (2001).

²⁵ L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi. *Chem. Rev.*, **100**, 1253 (2000).

La actividad catalítica de los compuestos metalocénicos depende fuertemente de la relación de concentraciones de MAO/catalizador. Además, la presencia de moléculas de MAO alrededor del centro activo puede afectar sensiblemente a la estereoregularidad del catalizador²⁶.

La concentración de monómero es otra de las variables importante dentro del proceso de polimerización, que influye tanto en la regio como en la estereoselectividad^{25,27}. Una mayor concentración de monómero en el seno de la reacción, favorece la productividad del catalizador. Al disminuir la concentración de monómero provoca una disminución del peso molecular²⁸ y de la isotacticidad²⁹. La razón de la pérdida de estereoespecificidad, con la disminución de la concentración de monómero, se ha considerado que es de orden cinético. Existe un equilibrio entre los centros activos que tienen el monómero coordinado y los centros activos sin monómero coordinado. Si el catalizador no tiene un monómero coordinado, no puede generar diadas *m* o *r* por inserción del monómero, por lo tanto, es capaz de invertir la configuración de la última unidad insertada.

Mecanismo de polimerización metalocénica: La polimerización de poliolefinas se puede describir mediante tres etapas claves: activación, propagación y terminación. Es necesario un entendimiento detallado de cada una de ellas para diseñar un sistema de catálisis eficiente y versátil. Las reacciones de propagación y la terminación determinan el peso molecular, M_v y su distribución (MWD), mientras los procesos de activación y desactivación influyen en la cinética de polimerización.

- *Activación:* El precursor metalocénico es inactivo por si mismo. Se necesita un ácido de Lewis fuerte (por ejemplo MAO) que actúe como activador para la formación de la especie catiónica activa en la polimerización de olefinas^{21,30-32}. Los pasos principales en la formación de un sistema metalocénico activo a través de la activación con MAO son: complejación, metilación y activación. Una vez formado el complejo, el MAO

²⁶ E. Zurek, T. Ziegler. *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 107 (2004).

²⁷ S. Junglin, R. Mülhaupt, U. Stehling, H-H. Brintzinger, D. Fisher. *J. Polym., Polym. Chem.*, **33**, 1305 (1995).

²⁸ H. Drögemüller, S. Niedoba, W. Kaminsky. *Polym. React. Eng.*, **12**, 229 (1986).

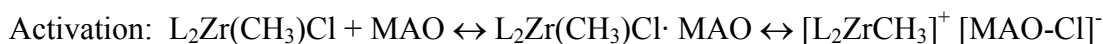
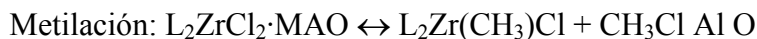
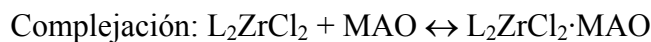
²⁹ L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonessi, H. Rychlicki, R. Ziegler. *Macromolecules*, **28**, 6667 (1995).

³⁰ J. J. Eisch, S. I. Pombrik, G.-X. Zheng. *Organometallics*, **12**, 3856 (1993).

³¹ J. N. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux. *Polym. Int.*, **51**, 973 (2002).

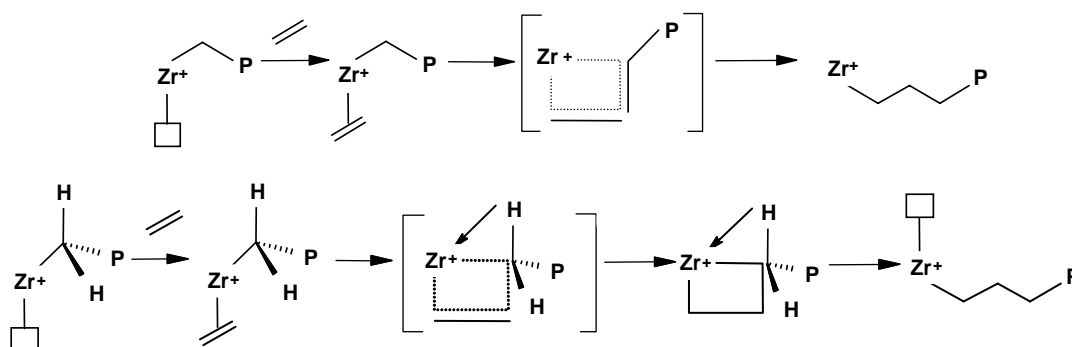
³² D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 558 (2000).

reemplaza un grupo cloro del precursor por un grupo metilo. El centro activo se forma después por la abstracción del otro cloro. El esquema del paso de activación se ilustra en el Esquema I-1.



Esquema I-1. Esquema de la activación del precursor metalocénico con MAO³³

- *Propagación:* La propagación de la cadena ocurre generalmente vía coordinación de la olefina e inserción dentro del enlace metal-carbono a través de un estado de transición. El mecanismo de inserción directa Cossee-Arlman y el estado de transición con una interacción α -agóstica son los dos mecanismos propuestos en la catálisis para la polimerización de olefinas^{25,34} (Esquema I-2).



P = cadena de polímero en crecimiento

Esquema I-2. Esquema de propagación mediante el mecanismo de inserción directa Cossee-Arlman^{35,36} (arriba), estado de transición con interacción α -agóstica asistiendo al mecanismo de inserción^{37,38} (abajo)

- *Terminación:* Las reacciones de terminación compiten con las de propagación y la relación entre las velocidades de ambas determina el M_v del polímero. De este modo, el control del M_v en la polimerización de olefinas con catalizadores metalocénicos³⁹ pasa

³³ W. Kaminsky. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 3911 (2004).

³⁴ R. H. Grubbs, G. W. Coates. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 85 (1996).

³⁵ P. Cossee. *J. Catal.*, **3**, 80 (1964).

³⁶ E. J. Arlman, P. Cossee. *J. Catal.*, **3**, 99 (1964).

³⁷ W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 279 (1990).

³⁸ M. H. Prosenc, C. Janiak, H-H. Brintzinger. *Organometallics*, **11**, 4036 (1992).

³⁹ L. Resconi, I. Camurati, O. Sudmeijer. *Topics Catal.*, **7**, 145 (1999).

por comprender los mecanismos de terminación^{39,40}. Se acepta que la terminación de la cadena comienza de la estructura β -agóstica⁴¹. La terminación en las polimerizaciones de polipropilenos con catalizadores metallocénicos de zirconio con MAO como catalizador, pueden ocurrir a través de cuatro rutas principales en ausencia de un agente de transferencia de cadena: 1) transferencia β -H al Zr, 2) transferencia β -CH₃ al Zr, 3) transferencia β -H al monómero, y 4) transferencia de cadena al aluminio. De estos procesos, los tres primeros dan lugar un grupo vinilideno terminal y el último un grupo isobutilo.

Paralelamente a las reacciones de terminación, durante la polimerización de polipropileno, ocurren reacciones de inserción 2,1 que conducen a la formación de regio-errores. Estos disminuyen la velocidad de propagación entre 100 y 1000 veces³⁷ favoreciendo un proceso de isomerización que transforma la última unidad insertada en una unidad insertada en las posiciones 1,3. Se ha demostrado que la estructura del catalizador y las condiciones de polimerización, especialmente la temperatura de polimerización y la concentración de monómero, poseen una mayor influencia sobre las reacciones de isomerización²⁵. En esta memoria se han detectado inserciones 1,3 de propileno sólo en los dos MPP de peso molecular más bajo, pero no se han considerado ya que su concentración es del orden del 0.05 % molar, es decir muy inferior a la de los regiodefectos y estereodefectos.

Técnicas de Fraccionamiento: Esta técnica se ha aplicado al PP comercial con el propósito de obtener una variedad suficiente de muestras Ziegler-Natta (ZNPP) más homogéneas, tanto en peso molecular como en microestructura. El objetivo ha sido estudiar en qué medida la distribución en bloque de los defectos microestructurales¹⁴ y, eventualmente su influencia en la morfología semicristalina, desvía el comportamiento de los ZNPP del que caracteriza a los MPP, donde la distribución de las interrupciones de la isotacticidad es al azar.

Existen diferentes técnicas de extracción aplicadas al fraccionamiento de poliolefinas y más concretamente del polipropileno isotáctico. En esta memoria se ha utilizado el método de extracciones sucesivas por gradiente de polaridad con mezclas de disolventes^{42,43}. La separación de las distintas fracciones se realiza en base al peso

⁴⁰ L. L. Böhm. *Angew. Chem. Int. E.*, **42**, 5010 (2003).

⁴¹ G. W. Coates. *Chem. Rev.*, **100**, 1223 (2000).

⁴² A. Lehtinen, R. Paukkeri. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1539 (1994).

molecular^{44,45} y la estereorregularidad⁴⁶⁻⁴⁹ del polímero original. Una apropiada elección de los disolventes y de la temperatura permite controlar la selectividad del fraccionamiento.

1.3. Experimental

La nomenclatura elegida para nombrar a los polímeros de las cuatro familias que se estudian a lo largo de esta Memoria, polipropilenos isotácticos metalocénicos (MPP), polipropilenos isotácticos Ziegler-Natta (ZNPP), copolímeros etileno-propileno metalocénicos (MEP) y polietilenos metalocénicos (MPE), es parecida a la propuesta por R. G. Alamo y colaboradores⁵⁰. Según este criterio, los homopolímeros se identifican con las letras M o ZN, según que sean metalocénicos o Ziegler-Natta respectivamente, su peso molecular expresado en kiloDalton (kDa) y, por último, la longitud media isotáctica (n1) si se trata de iPP. Por ejemplo, el polímero Ziegler-Natta comercial PP050, que tiene un peso molecular promedio viscoso de 193000 Dalton y una longitud media isotáctica de 211, se nombra: ZN193K211. Para los polietilenos, que carecen de tacticidad, la nomenclatura se simplifica. En este caso, después del acrónimo MPE se indica sólo la masa molar en kiloDalton. Por ejemplo, MPE135K nombra a un polietileno con una masa molar de 135000 Dalton (Da).

En el caso de los copolímeros se utiliza la misma premisa: ponemos la letra M debido a su tipo de síntesis, después el acrónimo EP correspondiente al tipo de familia de polímero, seguida de la concentración de etileno expresado en % molar y de la longitud media isotáctica (n1) si se presta al caso. Así, por ejemplo, el MEP0.6E43 es un copolímero con una concentración en peso de etileno del 0.6 % molar y una n1 de 43 unidades. En cambio, un copolímero con el 99 % molar de etileno, y por consiguiente carente totalmente de tacticidad, se nombra como MEP99E.

⁴³ A. Lehtinen, R. Paukkeri. *Polymer*, **8**, 1673 (1994).

⁴⁴ M. J. R. Cantow. "Polymer Fractionation", Ed., Academic Press, New York (1966).

⁴⁵ H. L. Tung. "Fractionation of synthetic polymers, Principles and Practices", Ed. Marcel Dekker, New York (1977).

⁴⁶ T. Ogawa, S. J. Hocino. *Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2235 (1973).

⁴⁷ M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake. *Macromolecules*, **21**, 314 (1988).

⁴⁸ G. Natta. *Makromol. Chem.*, **70**, 191 (1964).

⁴⁹ S. Newman. *J. Polym. Sci.*, **47**, 111 (1960).

⁵⁰ R. G. Alamo, J. A. Blanco, P. K. Agarwal, J. C. Randall. *Macromolecules*, **36**, 1560 (2003).

1.3.1. Síntesis de Homopolímeros y Copolímeros Metalocénicos

Los polímeros metalocénicos se han sintetizado en el reactor autoclave que se describe en el Apéndice (pág. 225).

Procedimiento de polimerización: A la hora de iniciar el proceso de polimerización, se debe asegurar la total ausencia de trazas de agua en el interior del reactor. Una vez completamente seco tanto el cuerpo, como la tapa del autoclave se cierra completamente con el sistema de atornillado y sellado. Seguidamente se realizan purgas con nitrógeno-vacío durante un periodo aproximado de 1 h, para asegurar que el reactor no contiene trazas ni de agua ni de oxígeno. A continuación, con el reactor cerrado con un vacío de 0.1 bar se carga con los 100 ml de tolueno y con monómero gas hasta una presión entre 1.5 y 1 bar. Se regula la velocidad de agitación y se equilibran de manera simultánea la temperatura y la presión (monómero o mezcla de monómeros) a la T de reacción prefijada y la presión consigna de 2 bar. Con la presión y la temperatura interna equilibradas, se inyecta primero el co-catalizador y a los 15-20 min se inyecta el catalizador, momento en el que se forman el centro activo y comienza la polimerización. Cuando la presión en el interior del reactor es inferior a la presión consigna de 2 bar, se abre la electroválvula que permite la entrada del monómero para restablecer la presión inicial.

Cuando se quiere dar por finalizada la polimerización, se inyecta 0.5 ml de metanol para inactivar el centro activo catalítico. Seguidamente se desgasifica el reactor con ayuda de un barrido de N₂ y se procede a la apertura del autoclave. El gel de polímero en el disolvente se precipita en una disolución de etanol acidificado con HCl (4 % vol.). El polímero obtenido se somete a numerosos lavados con etanol y se seca a temperatura ambiente y con vacío hasta obtener un peso constante. Para todos los casos se obtienen polímeros en estado polvo.

Para el caso de la polimerización de homopolímeros de propileno y etileno, el monómero gas se suministra directamente desde su botella, regulando la presión de salida con ayuda de un manómetro. Para el caso de los copolímeros etileno-propileno se utiliza una bala de mezcla donde se cargan los dos comonómeros en la proporción adecuada. La mezcla de los gases nunca debe de sobrepasar los 7 bar de presión ya que el propileno licua por encima de este valor. La bala de mezcla está conectada igualmente al reactor a través de la electroválvula que regula la alimentación.

De las Tabla I-2 a la I-5 aparecen todos los polímeros metalocénicos que se estudian en la Memoria junto a sus condiciones de polimerización.

Tabla I-2. Condiciones de polimerización para los diferentes MPP

Muestra	Catalizador/ co-catalizador	[Al]/[Zr]	P _{PROPILENO} (bar)	t (h)	T (°C)
M182K131	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	2	48	-10.0
M145K78	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	2 ^a	48	-10.0
M128K48	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	2	48	-10.0
M125K22	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2 ^a	168	-5.0
M88K31	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	312	-18.5
M80K41	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	144	-10.0
M65K21	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	48	-5.0
M55K22	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	180	-33.0
M47K23	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	48	-5.0
M36K15	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	288	-20.0
M29K28	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	1	30.0
M23K25	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	1	30.0

^a Reacción realizada sin restablecer la presión inicial de monómero de 2 bar

Tabla I-3. Condiciones de polimerización para los diferentes MEP ricos en propileno

Muestra	Catalizador/ co-catalizador	[Al]/[Zr]	Relación mezcla etileno / propileno	P (bar)	t (h)	T (°C)
MEP0.6E43	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	0.8	2	18	-5.0
MEP1.1E28	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	1.0	2	18	-5.0
MEP3.3E19	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	1.5	2	18	-5.0
MEP5.1E14	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	1.9	2	18	-5.0
MEP6.1E13	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	1.0	2	18	-5.0
MEP6.1E12	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2.2	2	18	-5.0
MEP10.1E10	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2.6	2	18	-5.0
MEP11.1E9	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2.2	2	18	-5.0
MEP11.8E9	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	5.0	2	18	-5.0
MEP23.3E4	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	10.2	2	6	-5.0

Tabla I-4. Condiciones de polimerización para los diferentes MEP ricos en etileno

Muestra	Catalizador/ co-catalizador	[Al]/[Zr]	Relación mezcla etileno / propileno (bar × 10 ²)	P (bar)	t (h)	T (°C)
MEP99.7E	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	52	2	20	-5.0
MEP99.6E	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	66	2	18	-5.0
MEP99.4E	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	99	2	15	-5.0
MEP99.0E	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	132	2	17	-5.0
MEP98.1E	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	38	2	16	-5.0
MEP97.7E	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	20	2	3	-5.0
MEP91.2E	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	8.8	2	3	-5.0

Tabla I-5. Condiciones de polimerización para los diferentes MPE

Muestra	Catalizador/ co-catalizador	[Al]/[Zr]	P _{ETILENO} (bar)	t (h)	T (°C)
MPE244K	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1639	2	18	-5.0
MPE192K	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	3	-5.0
MPE135K	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	1	35.0
MEP155K	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	1529	2	1	30.0

1.3.2. Método de fraccionamiento de los Polipropilenos Ziegler-Natta

Las muestras ZNPP utilizadas en esta Memoria han sido un total de siete: un iPP comercial suministrado por Repsol YPF (PP050 Isplen) y seis fracciones obtenidas a partir de él con el método de extracciones sucesivas. El iPP fue suministrado en forma de grana de 3 mm, utilizable para inyección como para extrusión. Debido a la sensibilidad del polipropileno a la degradación termo-oxidativa, los grados Isplen incorporan un sistema de aditivos para garantizar la protección del polímero durante su etapa de transformación.

El proceso de purificación del ZNPP comercial (ZN193K211) para la separación de los aditivos, se llevó a cabo por disolución en un reactor de vidrio de doble camisa de 0.5 L de capacidad, con o-diclorobenceno a 125 °C, en presencia de estabilizante térmico Irganox1010 (1 g/L), en atmósfera de nitrógeno y posterior precipitación en acetona.

Como ya se comentó en la introducción, la separación de las distintas fracciones se realiza en base al peso molecular y la estereorregularidad del polímero original. La

selectividad de la separación se ha controlado variando la polaridad del medio formado por una mezcla de xileno (disolvente) y 2-etoxietanol (no-disolvente) en proporciones variables a 125 °C⁴²⁻⁴⁵.

Para las extracciones se utiliza el montaje que aparece en el Apéndice (pág. 227). El primer paso del fraccionamiento se realiza con heptano a 40 °C, para extraer la parte atáctica polímero. Ésta se precipita en acetona a temperatura ambiente. De esta manera, las sucesivas extracciones posteriores con el sistema xileno/2-etoxietanol permiten obtener muestras con una distribución de pesos moleculares y de estereorregularidad considerablemente reducida. La Tabla I-6 recoge las condiciones de cada uno de los fraccionamientos realizados y las muestras que han sido seleccionadas para este estudio.

Tabla I-6. Muestras ZNPP y sus condiciones de extracción a partir del ZN193K211

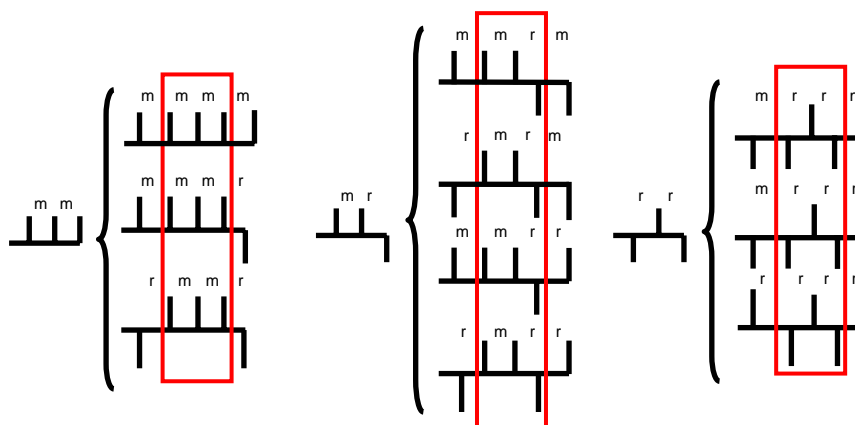
Fraccionamiento (Paso)	Disolvente	V (ml)	% vol.	t (h)	T (°C)	Fracción Soluble	Fracción Insoluble
0	o-diclorobenceno	400	100	2	125	ZN193K211	
1	heptano	400	100	1	40	-	-
2	xileno /2-etoxietanol	400	30/70	1	125	-	-
3	xileno /2-etoxietanol	400	40/60	1	125	-	-
4	xileno /2-etoxietanol	400	50/50	1	125	ZN46K19	-
5	xileno /2-etoxietanol	400	60/40	1	125	ZN47K78	-
6	xileno /2-etoxietanol	400	70/30	1	125	ZN64K220	ZN228K252
7	xileno	400	100	2	125	ZN205K498	ZN238K331

2. Análisis Microestructural mediante ^{13}C -RMN

2.1. Polipropileno

Desde que en 1973 fue publicado uno de los primeros espectros de resonancia magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN) del iPP⁵¹, muchos han sido los avances en la asignación de las tres señales de los carbonos que constituyen la molécula. Hoy en día, la ^{13}C -RMN es la técnica idónea para la caracterización microestructural del PP, ya que permite determinar tanto la estéreo como la regioregularidad de las cadenas.

Los núcleos de carbono de los grupos CH_3 del PP resuenan en la zona de campos altos (18-23 ppm) y son los más sensibles al efecto de apantallamiento γ -gauche. Este efecto, que es conformacional, permite establecer una correlación directa entre el desplazamiento químico y la microestructura configuracional del núcleo de carbono⁵². Por esta razón, los CH_3 aparecen claramente resueltos en función de su configuración estereoquímica que, en el nivel más local, corresponde a las triadas isotácticas, heterotácticas y sindiotácticas. Éstas son las secuencias configuracionalmente diferentes más cortas en las que un grupo CH o CH_3 se puede encontrar (Esquema I-3). Cada una de ellas se resuelve a su vez en una estructura fina de pentadas y, a nivel cualitativo, es posible incluso discernir las heptadas. En este estudio, la determinación cuantitativa de la microestructura configuracional se ha restringido al nivel de las triadas. A campos aún más altos (14-17 ppm), se pueden detectar sin solapamiento alguno las señales de los CH_3 correspondientes a los regiodefectos que se producen en la polimerización del propileno, como consecuencia de las inserciones 2,1.



Esquema I-3. Triadas y Pentadas en el iPP

⁵¹ Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo. *Makromol. Chem.*, **168**, 163 (1973).

⁵² A. E. Tonelli. "Conformation: the Connection between the NMR Spectra and the Microstructures of Polymers" *Polymer Spectroscopy*, capítulo 2, Ed. Allan H. Fawcett, Wiley, Chichester (1997).

En la Figura I-4 aparece ampliada la zona de los metilos correspondiente a los espectros de algunos polímeros de la familia ZNPP (Figura I-4a) y de los MPP de baja masa molar como ejemplos representativos de iPP preparados con un catalizador C_2 -ansa-zircoceno (Figura I-4b).

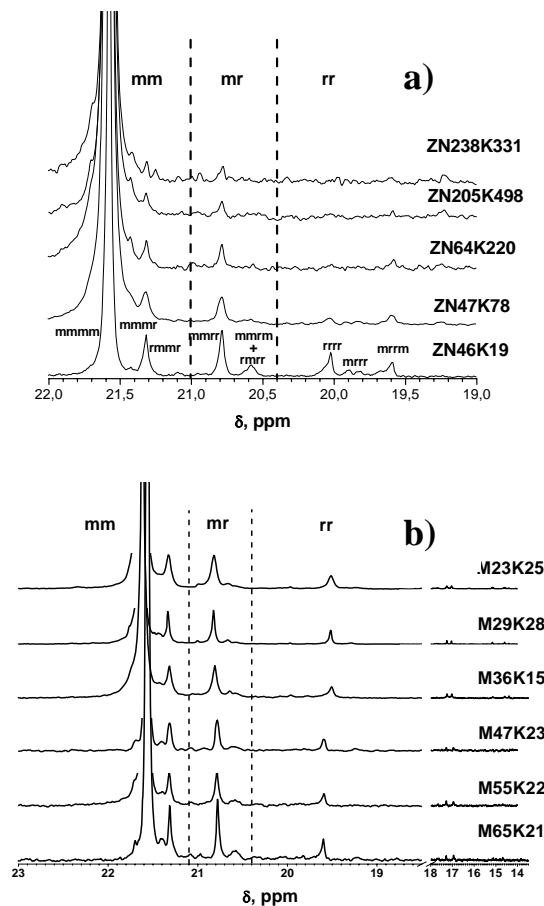


Figura I-4. Ampliación de la zona de los espectros ^{13}C -RMN correspondiente a los grupos metilo de: a) ZNPP y b) MPP de bajas masas molares, en 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 a 125 °C

En el Esquema I-4 se muestran las distintas estructuras que resultan de las posibles inserciones del propileno durante la polimerización. El monómero durante el proceso de polimerización puede seguir una secuencia regioregular de inserción (inserción primaria 1,2 o cabeza-cola) o en cambio, puede mantener una secuencia no-regioregular produciendo regiodefectos en la cadena del polímero (inserción secundaria 2,1 cabeza-cabeza o cola-cola)⁵³⁻⁶¹. La concentración de regiodefectos 2,1 se ha

⁵³ V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, L. Landriani, M. Vacatello. *Macromolecules*, **28**, 1887 (1995).

⁵⁴ H. N. Cheng. *Macromolecules*, **17**, 1950 (1984).

⁵⁵ H. N. Cheng. *Makromol. Chem.*, **190**, 1931 (1989).

⁵⁶ J. C. Randall. *Macromolecules*, **11**, 33 (1978).

⁵⁷ J. C. Randall. *Macromolecules*, **11**, 592 (1978).

⁵⁸ H. N. Cheng. *Polymer Bulletin*, **14**, 347 (1985).

calculado a partir de las señales correspondientes a las configuraciones: eritro (inserción 2,1-*meso*) y treo (inserción 2,1-*racémico*).

Diastereoisómero	Inserción 1,2-	Inserción 2,1-		Inserción 1,3-
	cabeza-cola	cabeza-cabeza	cola-cola	
eritro -				
treo -				

Esquema I-4. Estructuras de las inserciones 1,2 (cabeza-cola), 2,1 (cabeza-cabeza o cola-cola) y 1,3 en la cadena de PP

Otro tipo de estructuras anómalas que se han detectado, aunque sólo en los MPP de más bajo peso molecular (MPP23K25, M29K28 y M36K15), han sido las inserciones 1,3. El contenido de este tipo de inserción se ha estimado a partir de la señal de $\text{CH}_2 S_{\alpha\delta}$ (Esquema I-5), que aparece a $\delta=36.96$ ppm y se ha considerado despreciable ya que es del orden del 0.05 % molar⁶².

Para el análisis de la microestructura táctica del PP, se ha tenido en cuenta la concentración de los metilos asociados a la unión cola-cola (Esquema I-4). Estos metilos se caracterizan por ser adyacentes a una secuencia de dos CH_2 y resuenan en la misma zona que los estereodefectos *mr*. Puesto que están asociados necesariamente a los regiodefectos, se han estimado teóricamente como la mitad del área correspondiente a las señales de los metilos regio-irregulares⁶³. El resultado del análisis microestructural de los MPP y ZNPP aparece reflejado en las Tablas I-7 y I-8 respectivamente.

La longitud media isotáctica (n_1) se ha calculado a partir de la expresión [1], donde (m_x) es el contenido total en interrupciones isotácticas (m_x), esto es, debidas a errores en la estéreo y en la regioselectividad de la inserción.

$$n_1 = [(m_m) + \frac{1}{2}(m_x)] / \frac{1}{2}(m_x) \quad [1]$$

⁵⁹ M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake. *Macromolecules*, **21**, 314 (1988).

⁶⁰ I. Tritto, Z-Q. Fan, P. Locatelli, M. C. Sacchi, I. Camurati, M. Galimberti. *Macromolecules*, **28**, 3342 (1995).

⁶¹ C. De Rosa, F. Auriemma, M. Paolillo, L. Resconi, I. Camurati. *Macromolecules*, **38**, 9143 (2005).

⁶² A. Grassi, A. Zambelli, L. Resconi, E. Albizzati, R. Mazzocchi. *Macromolecules*, **21**, 617 (1988).

⁶³ M. Hoyos, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira. *Polymer*, **48**, 183 (2007).

Tabla I-7. Resultados del análisis microestructural obtenido por ^{13}C -RMN para los MPP

Muestra	PPP (% molar)			PPP regio-defecto (% molar)		PPP (% molar)	n1 ^a
	(mm)	(mr)	(rr)	mr/rr	cola-cola		
M182K131	97.8	1.2	0.6	2.0	0.3	0.1	131
M128K48	94.0	3.3	1.6	2.1	0.7	0.4	48
M125K22	84.8	8.2	6.9	1.2	0	0	22
M88K31	90.6	5.5	3.0	1.8	0.6	0.3	31
M80K41	93.1	3.9	1.8	2.2	0.8	0.4	41
M65K21	86.6	7.7	4.1	1.9	1.1	0.5	21
M55K22	87.4	6.7	3.4	2.0	1.7	0.8	22
M47K23	88.1	7.1	3.5	2.0	0.9	0.4	23
M36K15	82.5	8.9	4.9	1.8	2.5	1.2	15
M29K28	90.3	5.4	2.4	2.2	1.3	0.6	28
M23K25	89.0	6.0	2.9	2.1	1.4	0.7	25

^a Longitud media isotáctica/sindiotáctica calculada dando el valor $[\text{mr}] = \%(\text{mr}) + \%(\text{regio-defecto})$

Tabla I-8. Resultados del análisis microestructural obtenido por ^{13}C -RMN para los ZNPP

Muestra	PPP (% molar)			PPP regio-defecto (% molar)	n1 ^a	
	(mm)	(mr)	(rr)			
ZN238K331	99.1	0.6	0.3	2.0	0	331
ZN228K252	99.1	0.8	0.1	8.0	0	252
ZN205K498	99.4	0.4	0.2	2.0	0	498
ZN193K211	99.0	0.9	0.1	9.0	0	211
ZN64K220	98.7	0.9	0.4	2.2	0	220
ZN47K78	95.8	2.5	1.7	1.5	0	78
ZN46K19	81.6	9.1	9.3	1.0	0	19

^a Longitud media isotáctica/sindiotáctica calculada dando el valor $[\text{mr}] = \%(\text{mr}) + \%(\text{regio-defecto})$

2.2. Copolímeros Etileno-Propileno

La proporciones relativas de triadas isotácticas, heterotácticas, sindiotácticas y la de regiodefectos en los copolímeros MEP, se han calculado de manera análoga al caso de la muestras de PP.

En estos materiales, el contenido en etileno se obtiene de acuerdo a la expresión [2] propuesta por Cheng:

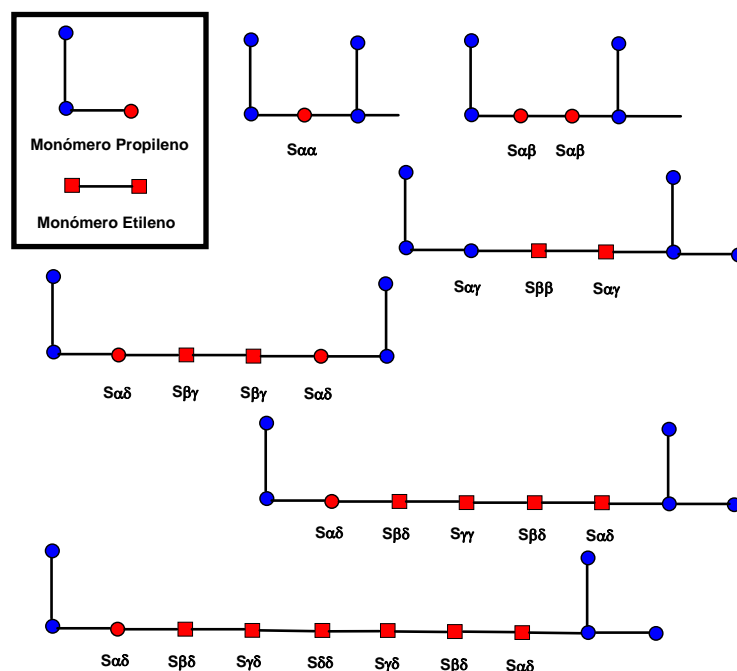
$$\text{mol\% (unidades etileno)} = (\text{etileno-CH}_2) / [(\text{etileno-CH}_2) + (\text{propileno-CH}_2)] \quad [2]$$

donde las concentraciones de (etileno CH₂) y (propileno CH₃) vienen dadas por las expresiones [3] y [4] respectivamente. En ellas, aparecen las señales de los distintos carbonos secundarios (S) en función de su entorno composicional. La nomenclatura utilizada se representa en el Esquema I-5.

$$(\text{etileno-CH}_2) = \frac{1}{2} [S_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma} + S_{\beta\delta} + S_{\gamma\gamma} + S_{\gamma\delta} + S_{\delta\delta} + \frac{1}{2}(S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta})] \quad [3]$$

$$(\text{propileno-CH}_3) = S_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} [S_{\alpha\beta} + S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}] \quad [4]$$

El factor 1/2 aparece en las ecuaciones anteriores porque existen dos carbonos metileno por cada unidad de monómero de etileno. La nomenclatura utilizada con letras del alfabeto griego indica el número de enlaces que separan el grupo CH₂ que se observa, de los dos grupos CH₃ que le flanquean. Así, la nomenclatura del carbono secundario S_{αβ}, indica que existe por un lado un grupo CH₃ a una distancia de un enlace y por su otro lado, otro grupo CH₃ a una distancia de dos enlaces.



Esquema I-5. Nomenclatura utilizada para los carbonos de metileno de los copolímeros etileno-propileno.

El desplazamiento químico (ppm) y la asignación de los carbonos metilénicos, correspondientes a las diversas secuencias en composición, se muestran en la Tabla I-9. Las pequeñas diferencias en los desplazamientos para una mismo tipo de CH₂ se deben a la sensibilidad de estos núcleos a su entorno estereoquímico, que puede ser *meso* (m) o *racémico* (r).

Tabla I-9. Desplazamiento químico y asignación para las señales de metileno en los copolímeros etileno-propileno

Nomenclatura	Desplazamiento (ppm)	Asignación
$S_{\alpha\alpha}$	45.3-45.8	PP/ <u>PP</u>
m - $S_{\alpha\beta}$	34.9	PP* / P*EP*
r - $S_{\alpha\beta}$	35.7	<u>PP</u> * / <u>P</u> *EP*
m - $S_{\alpha\gamma}$	37.5	PEP
r - $S_{\alpha\gamma}$	37.7	<u>PEP</u>
$S_{\beta\beta}$	24.3	PEP / <u>PEP</u>
m - $S_{\alpha\delta}$	36.8	P(E) _{≥1} P
r - $S_{\alpha\delta}$	37.2	<u>P</u> (E) _{≥1} P
$S_{\beta\gamma}$	27.9	PEP/ <u>PEP</u> / PEEP*/ PEEP*
$S_{\beta\delta}$	26.9	P(E) _{≥2} P/ P(E) _{≥2} <u>P</u>
$S_{\gamma\gamma}$	30.3	PEEP/ PEEP <u>P</u>
$S_{\gamma\delta}$	30.1	P(E) _{≥3} P/ P(E) _{≥3} <u>P</u>
$S_{\delta\delta}$	30.0	P(E) _{≥3} P/ P(E) _{≥3} <u>P</u>

P*: regio-inserción secundaria 2,1 cola-cola

P: estereodefecto *racémico* (r)

En la Figura I-5 aparecen las señales más importantes asignadas en los copolímeros etileno-propileno estudiados en la Memoria. El espectro corresponde al copolímero MEP23.3E4 que es el muestra con mayor claridad el amplio espectro de secuencias posibles.

La longitud media isotáctica para los copolímeros MEP se ha calculado teniendo en cuenta, además de las interrupciones debidas a los estereerrores *mr* y a los regiodefectos, las interrupciones provocadas por la inserción de una unidad de etileno. En este caso, la concentración total de interrupciones de la secuencia isotáctica de polipropileno en la ecuación [1], queda como $[m_x] = [mr] + [\text{inserciones-2,1}] + [\text{PEPP}]$.

Se ha caracterizado con especial detalle la microestructura en composición de los copolímeros MEP con más bajo contenido en etileno. En la Figura I-6 se muestra la zona del espectro donde resuenan los grupos metilos para los tres copolímeros más ricos en propileno. Se puede apreciar como al ir aumentando la concentración en etileno desde un 0.6 % hasta un 3.3 %, las señales de los metilos contiguos a la unidad etilénica insertada van aumentando en intensidad.

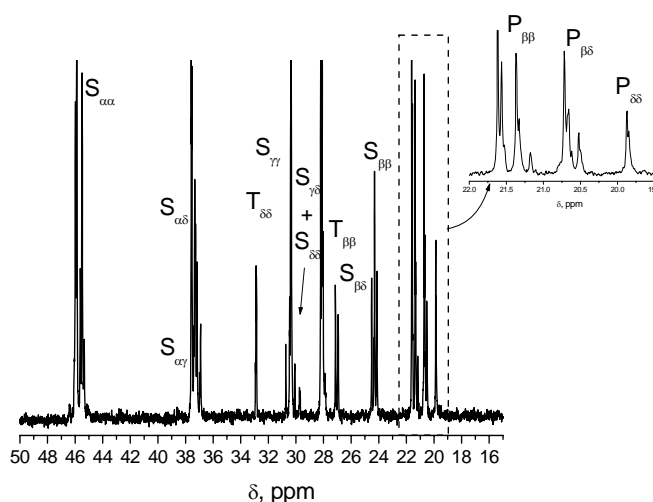


Figura I-5. Espectro de ^{13}C -RMN de la muestra MEP23.3E4. La gráfica insertada corresponde a la ampliación de la región de los metilos del espectro. S (metilenos), T (metinos), P (metilos): $P_{\beta\beta}$ (PPP); $P_{\beta\delta}$ (PPE); $P_{\delta\delta}$ (EPE)

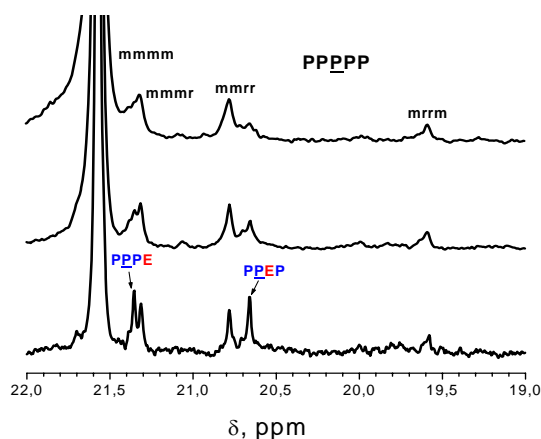


Figura I-6. Ampliación de la zona de resonancia de los grupos metilo de los espectros de ^{13}C -RMN en 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 a 125 °C para los copolímeros MEP0.6E43 (arriba), MEP1.1E28 (centro) y MEP3.3E19 (abajo)

Si se analiza la zona donde resuenan los metinos, se puede observar una evolución en la calidad de las interrupciones producidas en la secuencia isotáctica propilénica como consecuencia de la inserción de etileno. En efecto, en la Figura I-7 se puede ver que MEP0.6E43 y MEP1.1E28 presentan unidades de etileno aisladas, bien

asociadas a inserciones 1,2 (PPEP) o inserciones 2,1 (PP*EP), sin embargo en el MEP3.3E19 aparecen además secuencias PEPEP que constituyen interrupciones más largas.

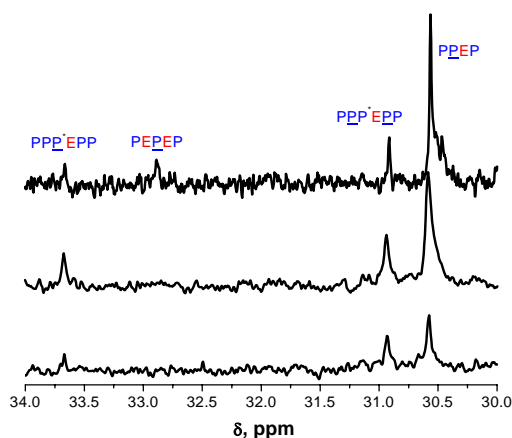


Figura I-7. Ampliación de la zona de resonancia de los grupos metinos de los espectros de ¹³C-RMN en 1,1,2,2-tetracloroetano-*d*₂ a 125 °C para los copolímeros MEP0.6E43 (abajo), MEP1.1E28 (centro) y MEP3.3E19 (arriba)

Cuando el contenido en etileno es superior al 3.3 % molar, aumenta la variedad de secuencias asociadas al etileno, como se observa de manera muy ilustrativa en la Figura I-8, que corresponde a la región de los grupos metileno $S_{\alpha\gamma}$ y $S_{\alpha\delta}$. A partir de una conversión del 5.1 % molar aparecen las señales de los $-\text{CH}_2-$ correspondientes a las hexadas EPPEPP y a las tetradas que contienen secuencias de más de dos unidades de etileno. Esto se aprecia con toda claridad en el copolímero que tiene una conversión del 23.3 % molar. En los dos extremos de composición están los homopolímeros de propileno y etileno que carecen de este tipo de señales.

Los grupos CH_3 aislados se han detectado desde una conversión del 3.3 % molar bien en secuencias alternantes de los co-monómeros PEPEP-(m_3m_3) o en secuencias PP*EP-(m_2m_2) producida como consecuencia de inserciones de etileno consecutivas a inserciones 2,1 de propileno. Contrariamente a los demás CH_3 , su concentración no se ha calculado directamente a partir de sus señales en la región 23-18 ppm, debido a que la alta sensibilidad al entorno configuracional de estos núcleos, hace difícil la medida rigurosa de las señales de intensidad baja. Por esta razón, el contenido de grupos metilos aislados se evalúa más correctamente de las señales de los metinos asociados. En particular, $T_{\delta\delta}$ para PEPEP-(m_3m_3) y $T_{\beta\beta}$ para PP*EP-(m_2m_2).

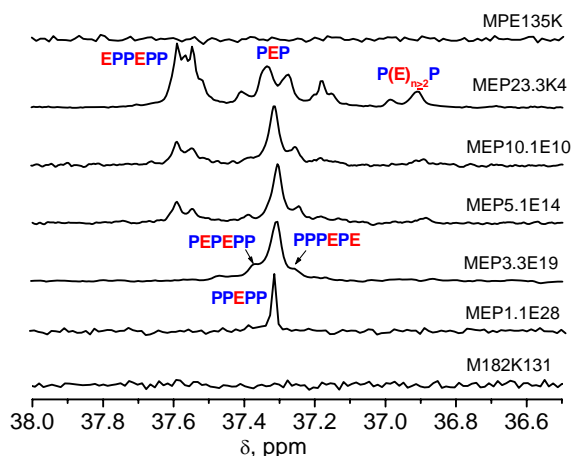


Figura I.8. Región del espectro ^{13}C -RMN correspondiente a los grupos metileno $S_{\alpha\gamma}$ y $S_{\alpha\delta}$ (asociados a inserciones de etileno) de los copolímeros MEP ricos en propileno en todo el intervalo de conversión.

En las Tablas I-10 y I-11 se muestran los resultados del análisis composicional y microestructural para los copolímeros MEP ricos en propileno y en etileno, respectivamente.

Tabla I-10. Resultado microestructural obtenido por ^{13}C -RMN para los MEP ricos en propileno

Muestra	E	PPP				PPP Regiodefecto	PPEP	CH ₃ Aislados	n_1^a
	%	%(mm)	%(mr)	%(rr)	mr/rr	%	%		
MEP0.6E43	0.6	93.8	2.7	1.3	2.1	0	1.8	0.4	43
MEP1.1E28	1.1	91.2	3.4	1.6	2.1	0	3.4	0.4	28
MEP3.3E19	3.3	87.6	3.5	1.6	2.2	0	6.2	1.1	19
MEP5.1E14	5.1	82.9	4.3	1.6	2.7	0.5	7.9	2.5	14
MEP6.1E13	6.1	82.7	3.7	0.9	4.1	0	10.6	2.1	13
MEP6.1E12	6.1	91.2	3.4	1.6	2.1	0.8	8.9	4.9	12
MEP10.1E10	10.1	78.9	2.7	1.2	2.2	0	13.9	3.3	10
MEP11.1E9	11.1	75.4	2.6	1.0	2.6	0	16.0	5.0	9
MEP11.8E9	11.8	75.4	2.6	0.7	3.7	0	16.7	4.6	9
MEP23.3E4	23.3	52.8	0.0	0.0	0.0	0	34.1	13.1	4

^a Longitud media isotáctica calculada a partir del valor $[\text{mx}] = \%(\text{mr}) + \%(\text{regio-defecto}) + (\text{PEPP})$

Para el caso de los copolímeros ricos en etileno, el análisis del espectro se limita al cálculo de la composición de los co-monómeros, ya que sólo contienen unidades de

propileno aisladas. El espectro de la Figura I-9, que corresponde al MEP97.7E, muestra las señales típicas de un PE y las correspondientes a los CH₃ aisladas (P_{δδ}).

Tabla I-11. Resultados del análisis microestructural obtenido por ¹³C-RMN para los MEP ricos en etileno

Muestra		MEP99.7E	MEP99.6E	MEP99.3E	MEP99.0E	MEP98.1E	MEP97.7E
Propileno	%	0.3	0.4	0.7	1.0	1.9	2.3
EEPE	molar	100	100	100	100	100	100

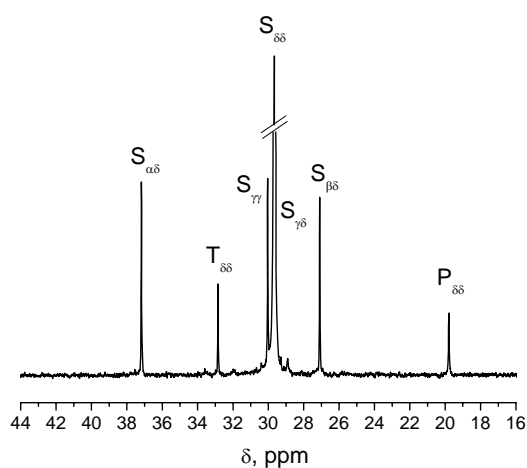


Figura I-9. Espectro de ¹³C-RMN del polímero MEP97.7E

3. Caracterización

3.1. Evaluación del Peso Molecular

El peso molecular medio de los polímeros obtenidos en el laboratorio, se ha calculado en función de la viscosidad intrínseca mediante el método de viscosimetría explicado en el Apéndice (pág. 231).

La viscosidad es la propiedad de todo fluido que caracteriza su comportamiento de flujo. A escala microscópica, la mayor o menor viscosidad de un fluido es consecuencia de la facilidad con que las partículas que lo constituyen se deslizan unas respecto a otras, al estar relacionada la viscosidad con el rozamiento interno del fluido. En el caso concreto de disoluciones poliméricas, la viscosidad es relativamente elevada, ya que, debido al elevado tamaño de las partículas disueltas, éstas experimentan gran resistencia al movimiento. La viscosidad de un polímero en disolución depende de la naturaleza del polímero y del disolvente, de la distribución de pesos moleculares, de la concentración y de la temperatura.

La viscosidad de un fluido se puede relacionar con el tiempo de flujo, t , requerido para que un volumen determinado de disolución pase a través de un capilar por efecto de la gravedad. Esta relación puede obtenerse a partir de la Ecuación de Hagen-Poiseuille [5]:

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4}{8 \cdot \eta \cdot l} \quad [5]$$

donde v es el flujo volumétrico del fluido, ΔP es la diferencia de presión que mantiene el flujo, r es el radio del capilar, η es la viscosidad y l es la longitud del capilar. Teniendo en cuenta que v también puede expresarse como $v = V/t$, donde V representa el volumen de fluido desplazado, es posible relacionar la viscosidad con el tiempo [6].

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4 \cdot t}{8 \cdot V \cdot l} \quad [6]$$

En el caso de disoluciones, es frecuente medir la viscosidad por comparación de la viscosidad de la disolución con la del disolvente puro. Los parámetros resultantes son la viscosidad relativa (η_r) y la viscosidad específica (η_{sp}), definidas en la Ecuación [7] y [8] respectivamente.

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad [7]$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad [8]$$

donde η y η_0 son, respectivamente, las viscosidades de la disolución y del disolvente puro, t es el tiempo de paso de la disolución por un capilar y t_0 el tiempo de paso del disolvente puro por el mismo capilar.

Cuando se quiere tener en cuenta el efecto de la concentración (c) en la viscosidad, se pueden utilizar otros dos parámetros, conocidos como viscosidad inherente (η_{inh}) y viscosidad reducida (η_{red}), definidos en la Ecuación [9] y [10]. En la Figura I-10 se muestra una representación de estos parámetros.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{c} = \frac{\ln(\eta/\eta_0)}{c} = \frac{\ln(t/t_0)}{c} \quad [9]$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_r - 1}{c} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \cdot \frac{1}{c} = \frac{t - t_0}{t_0} \cdot \frac{1}{c} \quad [10]$$

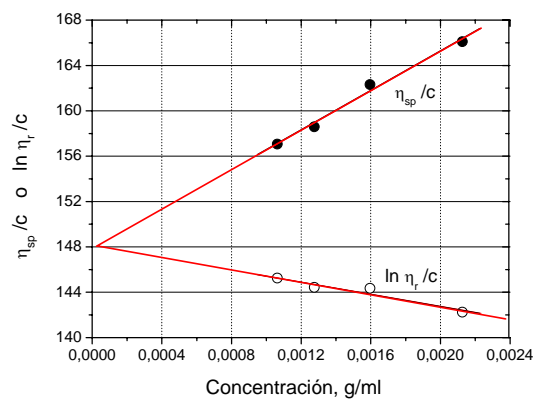


Figura I-10. Ejemplo de cálculo de la viscosidad intrínseca para el polímero M145K78

La relación entre la viscosidad y la concentración fue demostrada empíricamente por Huggins y Kraemer, Ecuaciones [11] y [12] respectivamente.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot c \quad [11]$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k_K [\eta]^2 \cdot c \quad [12]$$

Para disoluciones diluidas, las formas de estas curvas se aproximan a dos líneas rectas que, extrapoladas a concentración nula, coinciden en el parámetro $[\eta]$. Este parámetro se conoce como viscosidad intrínseca y está directamente relacionado con el peso molecular del polímero en disolución. K_H y K_K dependen del tipo de polímero, del disolvente y de la temperatura. Asimismo, son independientes del peso molecular y su suma da 0.5.

De este modo, para el cálculo de la viscosidad intrínseca de los polímeros, se sigue la siguiente metodología:

- Se mide el tiempo de caída, a través de un viscosímetro capilar de tipo *Ubbelohde*, de un conjunto de disoluciones diluidas de distinta concentración y el tiempo de caída del disolvente puro.
- Utilizando los anteriores valores, se calcula la viscosidad relativa η_{rel} y la viscosidad específica η_{sp} , lo que permite obtener las viscosidades inherente η_{inh} y reducida η_{red} .
- Se representan conjuntamente las viscosidades inherente y reducida frente a la concentración del polímero disuelto y se realizan las regresiones lineales correspondientes a los puntos obtenidos. La viscosidad intrínseca será el valor medio de las ordenadas en el origen de ambos ajustes.

Una vez conocida la viscosidad intrínseca del sistema polímero-disolvente, puede determinarse el peso molecular promedio viscoso del polímero mediante la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada [13].

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad [13]$$

donde K y a son las denominadas constantes de Mark-Houwink-Sakurada y dependen del polímero, del disolvente y de la temperatura. Su valor puede obtenerse en algunos casos a partir de la bibliografía disponible. En el caso de los homopolímeros obtenidos

en el laboratorio, el valor del peso molecular promedio viscoso se ha obtenido a partir de los valores tabulados cuando se trabaja con decalina como disolvente y a 135 °C⁶⁴.

Las determinaciones se realizaron disolviendo 30 mg del polímero (polvo o película) aproximadamente en 15 ml de decahidronaftaleno (decalina) estabilizado con Irganox 1010 (1 g/L). De esta forma, el primer tiempo de caída corresponde a una disolución con una concentración inicial de 0.002 g/ml. A fin de obtener una buena regresión (con un mínimo de cuatro puntos), se diluye la solución anterior tres veces añadiendo 5 ml de decalina. De esta manera se miden los tiempos de caída de tres concentraciones adicionales y decrecientes (0.0015, 0.0012 y 0.001 g/ml). La preparación de la concentración inicial y de las diluciones posteriores se realiza borboteando N₂ para homogeneizar y desoxigenar las disoluciones. Finalmente, los resultados se trasladan a una hoja de cálculo a fin de obtener la viscosidad intrínseca.

3.2. Determinación de la Temperatura de Fusión y Cristalinidad

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que permite el estudio de las transiciones de fase en los materiales polímeros^{65,66}, lo que es de suma importancia a la hora de establecer las condiciones de procesado y aplicaciones tecnológicas, ya que el tipo de fases y transiciones entre ellas determinan su comportamiento físico macroscópico. Esta técnica mide los cambios energéticos de naturaleza física o química de los polímeros que se estudian cuando son sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

La calorimetría se ha realizado sobre aproximadamente 5 mg de muestra en polvo, película o probeta, desde una temperatura de partida de 40 °C hasta una final de 210 °C, a una velocidad de 10 °C/min y en atmósfera de N₂. De esta manera, se obtiene información acerca de la fusión del polímero en su estado original, en concreto la temperatura de fusión (T_f) y la cristalinidad ($1-\lambda$) en % peso.

La determinación de la cristalinidad de cada polímero, se ha realizado a partir del área del pico de fusión teniendo en cuenta el peso de la muestra⁶⁷:

⁶⁴ J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulken. *Polymer Handbook*, 4th Edition (1999).

⁶⁵ V. A. Bershtein, V. M. Egorov. *"Differential Scanning Calorimetry of Polymers"*. Ed. Ellis Horwood, New York (1994).

⁶⁶ M. J. Richardson. *"Thermal Analysis in Comprehensive Polymer Science"*. J. C. Bevington, Ed. Oxford, Vol. 1 (1989).

⁶⁷ J. W. Teh, H. P. Blom, A. Rudin. *Polymer*, **35**(8), 1680 (1994).

$$(1-\lambda) \% \text{peso} = \Delta H_f / \Delta H_f^{100\%} \times 100 \quad [14]$$

donde ΔH_f (J/g) es la entalpía de fusión de la muestra y $\Delta H_f^{100\%}$ es la entalpía de fusión de una muestra 100 % cristalina (polipropileno isotáctico: 209 J/g⁶⁸ y polietileno: 293 J/g). Este valor está calculado por la extrapolación de los calores de fusión para muestras con cristalinidades conocidas.

Deconvolución de curvas DSC

En el caso de las curvas DSC correspondientes a las probetas utilizadas en las medidas termo-mecanodinámicas (DMTA), se ha evaluado la fracción de cristales de bajo punto de fusión mediante la deconvolución de las endotermas de fusión. La determinación implica primero la deconvolución de la curva DSC⁶⁹ y segundo, la integración del conjunto de componentes cuyo máximo está localizado a una temperatura inferior a $T_f - 7$ °C. Esta temperatura límite se ha establecido empíricamente gracias al hecho de que el pico principal de fusión se puede construir siempre con dos o tres componentes localizadas a temperaturas mayores que $T_f - 7$ °C. La validez de este criterio se ha confirmado en primer lugar porque, en la mayoría de los casos, la derivada segunda de la curva DSC detecta más de una componente bajo el área del pico principal y, en segundo lugar, por los datos aportados por los estudios de Auriemma y De Rosa⁷⁰ e Iijima y Strobl⁷¹. Supuesto que los procesos de fusión-recristalización son despreciables, estos autores encuentran por una parte, que la separación entre las temperaturas del pico principal y del hombro en la endoterma de fusión del PP puede ser inferior a 10 °C y, por otra, que existen tres regímenes de fusión que implican sucesivamente y en orden creciente de temperatura a las lamelas transversales, subsidiarias y principales. En la Figura I-11 se muestra como ejemplo la deconvolución de la endoterma DSC de la muestra MEP1.1E28. En ella se aprecia con claridad que la derivada segunda de la curva DSC experimental detecta las dos componentes dentro del área del pico principal.

⁶⁸ B. Wunderlich. *Macromolecular physics*, Vol. 2. New York: Academic Press (1976).

⁶⁹ M. Elvira, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira. *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 509 (2004).

⁷⁰ F. Auriemma, C. De Rosa. *Macromolecules*. **35**, 9057 (2002).

⁷¹ M. Iijima, G. Strobl. *Macromolecules*. **33**, 5204 (2000).

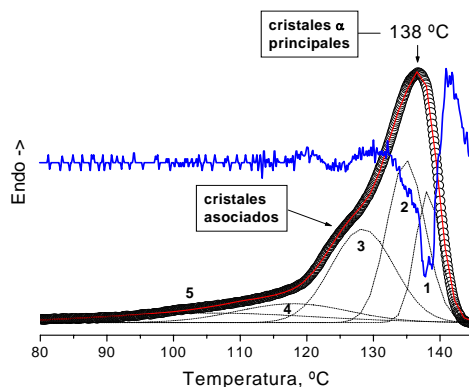


Figura I-11. Deconvolución de la endoterma de fusión para las muestras MEP1.1E28. (○○○) Curva experimental, (—) curva calculada, (···) componentes gaussianas resultantes de la deconvolución y (—) 1ª derivada

Los resultados de la caracterización DSC de las probetas obtenida del moldeo por compresión se muestran en las Tablas I-20, I-21 y I-22 (págs. 51 y 52) para cada una de los polímeros estudiados.

3.3. Espectroscopía Infrarroja

La espectroscopía IR se ha utilizado en este estudio para verificar que las condiciones de síntesis, purificación y fraccionamiento de los diferentes muestras obtenidas en el laboratorio son los idóneos para obtener muestras con un nivel de degradación mínimo^{72,73}. Para ello se ha medido el índice de carbonilo (I.C) que se define como la relación de las absorbancias entre la banda a 1712 cm^{-1} , que corresponde a la absorción por la presencia de grupos carbonilos y la banda a 2722 cm^{-1} que se ha cogido como banda de referencia [15]. En todos los casos se han obtenido valores inferiores a 0.1 que son los que presentan las poliolefinas comerciales. Los espectros IR para todos los polímeros se han obtenido a partir de películas delgadas preparadas mediante moldeo por compresión, con un espesor en torno a $50\text{ }\mu\text{m}$. La metodología para obtener las películas se explica en el Apéndice (pág. 228).

$$\text{I.C} = A_{1712} / A_{2722} \quad [15]$$

En la Figura I-12 aparece el espectro de IR correspondiente a la vibración de tensión de los grupos carbonilo del polipropileno M65K21 sintetizado en el laboratorio.

⁷² D. C. Mellor, A. B. Ellor, A. B. Moir, G. Scott. *Eur. Polym. J.*, **9**, 219 (1973).

⁷³ R. S. Davidson, R. R. Meek. *Eur. Polym. J.*, **17**, 163 (1981).

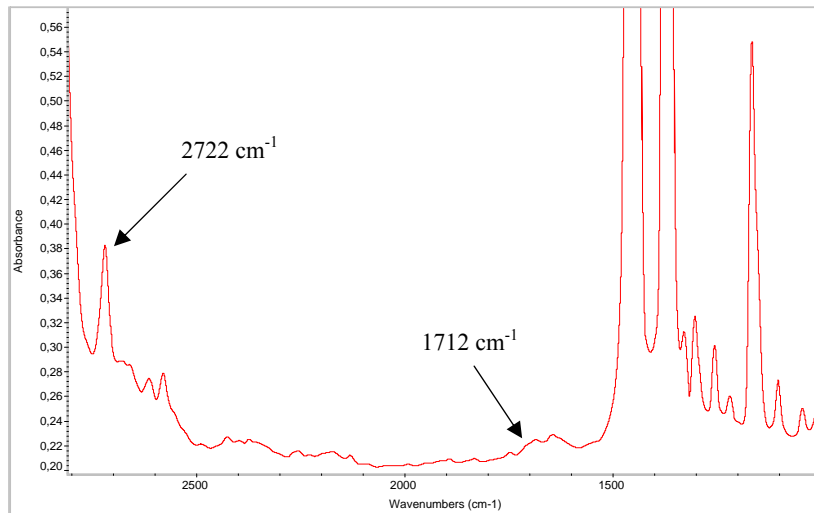


Figura I-12. Espectro de infrarrojo del M65K21. Región entre 2800-1000 cm^{-1}

Los valores obtenidos de la caracterización realizada a las muestras de laboratorio aparecen representados desde la Tabla I-12 a Tabla I-16.

Tabla I-12. Resultados de la caracterización realizada para la familia de MPP

Muestra	$[\eta]$ ($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$)	M_V (Dalton) ^a	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	$1-\lambda$ (% peso)
M182K131	177.6	182000	156.8	52
M145K78	148.1	145000	150.9	48
M128K48	134.0	128000	153.9	56
M125K22	131.5	125000	152.4	37
M88K31	99.3	88000	152.4	44
M80K41	92.0	80000	146.6	49
M65K21	77.9	65000	148.1	38
M55K22	68.2	55000	150.7	39
M47K23	60.1	47000	145.4	38
M36K15	48.6	36000	145.6	46
M29K28	40.9	29000	140.7	47
M23K25	33.9	23000	139.4	46

^a Valores calculados a partir de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada $[\eta]=11 \times 10^{-3} M^{0.8}$

Tabla I-13. Resultados de la caracterización realizada para la familia de ZNPP

Muestra	$[\eta]$ (ml · g ⁻¹)	M _v (Dalton) ^a	T _f (°C)	1-λ (% peso)
ZN238K331	220.1	238000	167.8	49
ZN228K252	212.7	228000	168.8	69
ZN205K498	195.3	205000	162.1	48
ZN193K211	186.1	193000	167.0	64
ZN64K220	77.0	64000	160.3	47
ZN47K78	60.1	47000	156.9	46
ZN46K19	59.1	46000	150.1	29

^a Valores calculados a partir de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada $[\eta]=11 \times 10^{-3} M^{0.8}$

Tabla I-14. Resultados de la caracterización obtenida para la familia de MEP ricos en propileno

Muestra	$[\eta]$ (ml · g ⁻¹) ^b	T _f (°C)	1-λ (% peso)
MEP0.6E43	109.4	145.2	64
MEP1.1E28	105.0	138.7	49
MEP3.3E19	127.4	139.1	61
MEP5.1E14	77.4	131.7	46
MEP6.1E13	110.4	134.0	49
MEP6.1E12	87.9	109.2	39
MEP10.1E10	105.2	103.9	26
MEP11.1E9	101.8	97.2	25
MEP11.8E9	99.5	95.5	37
MEP23.3E4	75.3	142.8	14

^b Valores de las constantes viscosimétricas no tabuladas

Tabla I-15. Resultados de la caracterización obtenida para la familia de MEP ricos en etileno

Muestra	$[\eta]$ (ml · g ⁻¹) ^b	T _f (°C)	1-λ (% peso)
MEP99.7E	344.3	126.7	59
MEP99.6E	303.3	122.8	65
MEP99.4E	292.5	123.1	74
MEP99.0E	294.8	124.5	75
MEP98.1E	276.1	120.1	59
MEP97.7E	224.5	116.0	69
MEP91.2E	195.6	108.2	35

^b Valores de las constantes viscosimétricas no tabuladas

Tabla I-16. Resultados de la caracterización obtenida para la familia de MPE

Muestra	$[\eta]$ (ml · g ⁻¹)	M_v (Dalton) ^c	T_f (°C)	1- λ (% peso)
MPE244K	366.1	244000	128.5	71
MPE192K	309.5	192000	127.7	68
MPE155K	266.4	155000	133.1	70
MEP135K	241.9	135000	132.9	75

^c Valores calculados a partir de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada $[\eta]=62 \times 10^{-3} M^{0.7}$

3.4. Análisis del Polimorfismo de las muestras de DMTA

Para analizar cualitativamente el tipo de polimorfo cristalino presente en las probetas de DMTA (pág. 47), se ha utilizado la difracción de Rayos X a Altos Ángulos (WAXS). El análisis se ha limitado a los polímeros de naturaleza propilénica cuyas relajaciones mecánicas se estudian: ZNPP, MPP y MEP con una concentración en etileno máxima del 3.3 % molar. Por tanto, se refiere sólo a la morfología cristalina que presentan las muestras procesadas como probetas.

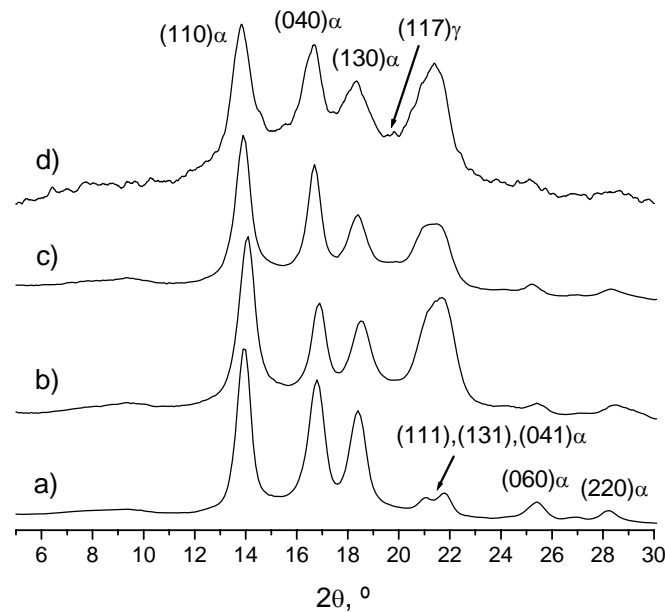


Figura I-13. Espectros WAXS de: a) ZN238K331; b) M80K41; c) M47K23 y d) MEP3.3E19 procesados como probetas para el análisis DMTA

La Figura I-13 muestra los espectros WAXS de diferentes poliolefinas. Los perfiles de los PP homopolímeros son representativos de cada familia (MPP y ZNPP). A pesar de la diferencia de peso molecular y tacticidad se observan sólo los picos característicos de la fase cristalina monoclinica (polimorfo α). La ausencia del pico de

difracción a 19.7° , correspondiente al plano (117) de los cristales ortorrómbicos (polimorfo γ), confirman que este polimorfo no existe o está en cantidades indetectables. Esto es así también en el caso de los copolímeros MEP0.6E43 y MEP1.1E28, sin embargo, el ME3.3E19 presenta una pequeña población de cristales γ , como se aprecia en el difractograma. Se puede concluir entonces que tanto las lamelas principales, como las asociadas de más baja T_f corresponden exclusivamente o en su gran mayoría a cristales α . Este hecho está de acuerdo con la influencia que tienen la microestructura y la cinética de cristalización en el polimorfismo del PP y de los copolímeros de base propilénica⁷⁴⁻⁷⁶. En efecto, una velocidad alta de cristalización, como ocurre en la precipitación en el medio de síntesis o en el fraccionamiento, favorece la formación de cristales α . Sólo en el caso del copolímero con una concentración de interrupciones de la isotacticidad suficiente, se obtiene una fracción minoritaria de cristales γ .

⁷⁴ R. G. Alamo, A. Ghosal, J. Chatterjee, K. L. Thompson. *Polymer*, **46**, 8774 (2005).

⁷⁵ I. L. Hosier, R. G. Alamo, P. Estes, J. R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules*, **36**, 5623 (2003).

⁷⁶ R. G. Alamo, M-H. Kim, M. J. Galante, J. R. Isasi, L. Mandelkern. *Macromolecules*, **32**, 4050 (1999).

4. Relajaciones Mecanodinámicas

4.1. Introducción

El estudio de las propiedades mecánicas en polímeros es de gran relevancia desde un punto de vista práctico, pues las aplicaciones específicas de los materiales quedan evidentemente restringidas por su respuesta a sollicitaciones de tipo mecánico. Son precisamente las peculiares propiedades mecánicas de los polímeros, unidas a su bajo coste, versatilidad y facilidad en su procesado, lo que ha determinado su extensa utilización en toda clase de aplicaciones. El estudio de las propiedades mecánicas consiste en la medida de la respuesta de un material cuando se le somete a una fuerza mecánica externa, la cual genera relaciones de tipo tensorial con la deformación que sufre dicho material.

La respuesta mecánica de los polímeros está determinada por varios factores fundamentales: las dimensiones moleculares, la estructura de su estado amorfo y en el caso de algunos polímeros, su naturaleza semicristalina. Estos factores determinan su particular comportamiento viscoelástico. La respuesta mecánica de los materiales depende fuertemente de la temperatura y de la frecuencia de aplicación de la deformación o esfuerzo. Un mismo polímero, dependiendo de la temperatura de trabajo, puede comportarse como rígido y frágil en su estado vítreo a bajas temperaturas ($T < T_g$), o como blando y dúctil, si presenta un estado de tipo elastomérico a altas temperaturas ($T > T_g$). La particularidad de las poliolefinas es que muestran temperaturas de transición vítrea próximas a la temperatura ambiente.

Existe un gran número de factores estructurales, junto con la composición química, que determinan el comportamiento mecánico de los materiales polímeros, entre los que destacan: el peso molecular, el grado de entrecruzamiento y ramificación, la cristalinidad y la morfología cristalina, la presencia de co-monómeros (copolímeros), de otros polímeros (mezclas), de cargas (materiales compuestos) y de la orientación. Además de los factores estructurales y moleculares indicados, el comportamiento mecánico viene condicionado por ciertas variables externas, tales como la temperatura, el tiempo (frecuencia o velocidad de deformación), la presión, la amplitud del esfuerzo, el modo de deformación aplicada y la historia térmica.

De entre los ensayos mecánicos utilizados tradicionalmente, se ha escogido el análisis termo-mecanodinámico (DMTA)^{64,65} que mide la respuesta mecánica de los materiales en función de la temperatura, a una frecuencia de deformación determinada. Esta técnica permite obtener las componentes viscosa y elástica del módulo mecánico y detecta las relajaciones mecánicas que tienen lugar en el material. Se llaman relajación mecánica al proceso cinético de pérdida viscoelástica del polímero; ya que cuando el material es desplazado de su equilibrio por efecto de una fuerza externa, el sistema tiende a volver al estado inicial al cesar ésta.

Los polímeros, al ser de naturaleza viscoelástica, se comportan como materiales que al deformarse, almacenan parte de la energía (respuesta elástica) y parte la disipan como calor (respuesta viscosa). Por tanto, el esfuerzo o la deformación resultantes están desfasados con respecto a la deformación o esfuerzo aplicados y varían con el tiempo. Este desfase es el que suministra información sobre los diferentes movimientos moleculares que tienen lugar en la cadena polimérica. Normalmente la excitación suele ser una deformación y la respuesta un esfuerzo.

Existe una relación directa entre las relajaciones mecánicas y las prestaciones mecánicas del material; por ejemplo, está bien establecido que, para algunos polímeros, el máximo de la resistencia al impacto se corresponde con un máximo del desfase mecanodinámico obtenido al variar la temperatura.

Las relajaciones mecánicas que aparecen en el polipropileno, en los copolímeros etileno-propileno y en el polietileno se clasifican utilizando las letras del alfabeto griego, empezando a nombrar la relajación de más alta temperatura con la letra α . Como ejemplo, la Figura I-14 muestra las tres relajaciones que se dan en uno de los MPP estudiados.

Hasta hace poco tiempo no se conocían con exactitud las regiones y la naturaleza exacta de los movimientos de relajación de esfuerzos por debajo (relajación γ) y por encima de la Tg (relajación α) en el caso del polipropileno isotáctico, con la excepción de la relajación β . Recientemente se ha propuesto un mecanismo para la relajación α que confirma otros resultados anteriores sobre la implicación de la fase cristalina y de la zona amorfa circundante, mecanismo que describe con más detalle la naturaleza

⁶⁴ T. Murayama. “*Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*”, Elsevier Sci. Pub. Com., Ed. Amsterdam, 63 (1978).

⁶⁵ N. G. McGrum, B. E. Read, G. Williams. “*Anelastic and Dielectric effects in Polymeric Solids*”, Ed. John Wiley and Son, 377 (1991).

molecular del movimiento. En el caso de la relajación γ todavía no se ha llegado a una visión coherente sobre su localización y naturaleza.

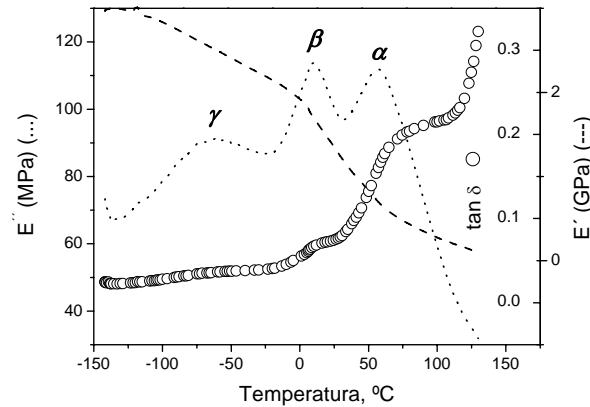


Figura I-14. Variación del módulo de pérdida (E''), módulo de almacenamiento (E') y amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura para el MPP80K41 a una frecuencia de deformación por flexión de 0.1 Hz

Las relajaciones mecánicas α y γ del iPP son movimientos locales, a diferencia de los de la β que son de tipo cooperativo. Parece lógico suponer que las relajaciones mecánicas del iPP dependerán tanto de los factores que condicionan la propia movilidad intramolecular de las cadenas, como del grado y tipo de interacción intercadena. Para un polímero de composición determinada los factores que condicionan la movilidad intramolecular son el peso molecular y la microestructura estereoquímica, factores que, a su vez, determinan decisivamente el grado y tipo de asociación intermolecular, es decir, la morfología semicristalina característica.

En base a estos supuestos hemos considerado oportuno realizar un análisis de la influencia de los aspectos estructurales anteriormente mencionados en las relajaciones mecánicas del iPP y sus copolímeros, con el propósito de contribuir al esclarecimiento de los aspectos microestructurales básicos que condicionan la dinámica intramolecular local propia de cada relajación y por otra parte, estudiar las implicaciones que tiene en dicha movilidad local la morfología cristalina asociada.

La medida de las relajaciones mecanodinámicas se ha realizado tanto en las dos familias de polipropilenos, MPP y ZNPP, en las dos familias de MEP, así como en MPE, no obstante, el análisis de la correlación entre las características de la dinámica molecular con la microestructura y con la distribución cristalina, se ha restringido a los iPP y a los EP con un contenido en etileno máximo de 3.3 % molar.

Este estudio puede ayudar a comprender mejor la importancia relativa del peso molecular y de la microestructura configuracional en la dinámica molecular de los MPP y de los ZNPP, en los que la interdependencia de ambos factores es muy diferente. Mientras que en los ZNPP la disminución de la isotacticidad está siempre asociada a una disminución del peso molecular y a la variación de la distribución de los estereerrores, en el caso de los MPP, es posible mantener la calidad y la distribución de los defectos de la configuración independientemente del peso molecular. Por otra parte, los MPP son especialmente interesantes debido a que la polidispersidad y distribución de defectos es mucho menor.

4.2. Experimental (DMTA)

Las medidas se realizaron en un aparato TA Instruments DMA 983 trabajando en modo de flexión a una frecuencia de 0.1 Hz, una amplitud de deformación de 0.8 mm y en un barrido de temperatura desde -150 °C hasta 130 °C a 5 °C/min. Las probetas se prepararon por compactación del material en estado polvo según se explica en el Apéndice (pág. 228). El polvo se compacta en un molde de acero inoxidable de (150×4×0.5 mm) a una temperatura de procesamiento específica para cada polímero. Como valor de la temperatura de compactación, se escogió la del comienzo de la endoterma de fusión calculada de la curva DSC⁶⁶ (Figura I-15) en cada caso, con el propósito de alterar en la menor medida posible la estructura cristalina del polímero y normalizar la historia térmica, requisito necesario para correlacionar comparativamente las propiedades mecánicas de las muestras con sus características térmicas.

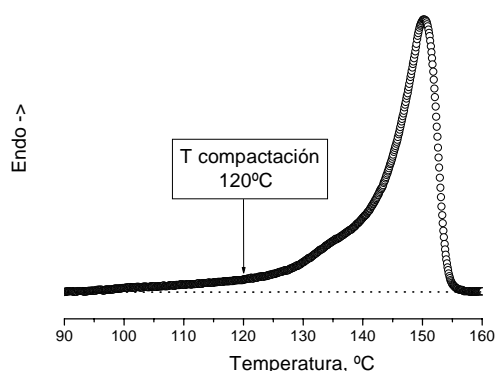


Figura I-15. Criterio de elección de la temperatura de compactación de las probetas para el análisis DMTA. Endoterma de fusión del polímero M128K48

⁶⁶ M. Elvira, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira. *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 509 (2004).

El ciclo de procesado consistió en el prensado a 190 bar durante 3 min, a la temperatura característica de compactación para cada muestra y el posterior enfriamiento durante 1 min bajo presión. En todos los casos se emplearon 100 mg de muestra.

El espectro del módulo de pérdida (E'') muestra las tres relajaciones características: α , β , y γ del polipropileno. La intensidad relativa de cada una de ellas se ha analizado mediante la medida del área obtenida por deconvolución. Para ello, se ha considerado una sola curva gaussiana para cada proceso y excepcionalmente dos en el caso de la relajación α . Este criterio se basa en los datos de la bibliografía que documentan la existencia de dos procesos denominados comúnmente como α_1 y α_2 ⁶⁷⁻⁷⁵. Las Tablas I-17, I-18 y I-19 recogen los valores de las temperaturas de cada relajación mecánica para los MPP, MEP y MPE respectivamente, así como los resultados de la deconvolución de las curvas DMTA en los casos en los que se ha realizado.

Tabla I-17. Resultados de la deconvolución de las curvas DMTA para las dos familias de polipropilenos estudiados. Temperaturas y % relativo de cada relajación para ZNPP y MPP

Muestra	T_γ (°C)	T_β (°C)	T_α (°C)	Relajación γ (%)	Relajación β (%)	Relajación α (%)
M182K131	-62.0	4.8	59.0	31.3	13.4	55.4
M128K48	-73.0	3.3	62.0	40.7	21.4	37.9
M125K22	-78.0	7.4	51.0	47.4	52.6	0.0
M88K31	-70.0	17.2	61.0	36.7	25.9	37.4
M80K41	-60.0	10.1	57.0	38.2	26.7	35.1
M65K21	-40.0	13.3	51.0	46.0	41.7	12.3
M55K22	-61.0	0.0	46.0	43.6	43.4	13.0
M47K23	-59.0	3.0	44.0	55.7	44.3	0.0
M36K15	-64.0	2.0	44.0	60.9	34.9	4.2
M29K28	-58.0	11.0	63.0	33.2	26.6	40.2
M23K25	-65.0	6.0	52.0	57.2	40.1	2.7
ZN238K331	-49.0	15.1	77.0	57.3	13.1	29.6
ZN228K252	-45.0	7.6	97.0	29.7	2.7	67.6
ZN205K498	-48.0	7.4	73.0	70.7	25.8	3.5
ZN193K211	-50.0	17.2	69.0	25.1	13.4	61.5
ZN64K220	-57.0	14.9	67.0	50.8	15.2	34.0
ZN47K78	-58.0	7.2	61.0	44.3	22.6	33.1
ZN46K19	-74.0	3.6	50.0	49.1	46.6	4.2

⁶⁷ G. M. Bartenev, R. M. Aliguliev. *Polymer Science U.S.S.R.*, **26**, 1383 (1984).

Tabla I-18. Resultados de la deconvolución de las curvas DMTA para la familia de los MEP estudiados. Temperaturas y % relativo de cada relajación

Muestra	T _γ (°C)	T _β (°C)	T _α (°C)	Relajac. γ (%)	Relajac. β (%)	Relajac. α (%)
MEP0.6E43	-66.0	9.8	54.9	47.3	37.3	15.4
MEP1.1E28	-64.0	0.3	55.3	38.0	48.6	13.4
MEP3.3E19	-57.0	10.6	56.4	29,8	49,2	21.0
MEP5.1E14	-31.8	9.5	51.6	49,1	38,9	12,0
MEP6.1E13	-58.5	3.8	52.4	41,0	59,0	0,0
MEP6.1E12	-67.0	0.0	41.0	19.8	70,7	9,5
MEP10.1E10	-30.1	5.2	-	71,1	28,9	0,0
MEP11.1E9	-44.8	1.57	35.1	62,0	38,0	0,0
MEP11.8E9	-59.7	-10.4	-	72,2	27,8	0,0
MEP23.3E4	-84.5	-34.5	39.5	17,2	82,8	-

Tabla I-19. Temperaturas de las relajaciones DMTA para los MPE y los MEP ricos en etileno

Muestra	T _γ (°C)	T _β (°C)	T _α (°C)
MPE244K	-140.5	-	38.8
MPE192K	-132.0	-	31.5
MPE135K	-111.6	-	47.5
MEP99.0E	-134.4	-	31.3
MEP99.4E	-135.0	-	32.6
MEP99.6E	-133.7	-	32.0
MEP99.7E	-137.0	-	34.0
MEP98.1E	-140.3	-	28.6
MEP97.7E	-140.3	-	27.6

⁶⁸ M. Jarrigeon, B. Chabert, D. Chatain, C. Lacabanne, G. J. Nemoz. *Macromol. Sci., Phys.*, **B17**, 1 (1980).

⁶⁹ N. Alberola, J. Y. Cavaille, J. Perez. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 569 (1990).

⁷⁰ R. Polpli, M. Glotin, L. Mandelkern, R. S. Benson. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **22**, 407 (1984).

⁷¹ H. Zhou, G. L. Wilkes. *Macromolecules*, **30**, 2412 (1997).

⁷² Y. Wada, Y. Hotta, R. Suzuki. *J. Polym. Sci., Part C*, **23**, 583 (1968).

⁷³ D. Olcak, O. Fricová, L. Sevcovic. *Macromol. Symp.*, **170**, 131 (2001).

⁷⁴ J. Grebowicz, S-F. Lau, B. Wunderlich. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **71**, 19 (1984).

⁷⁵ R. F. Boyer. *J. Macromol. Sci., Phys.* **B8**, 503 (1973).

Como ejemplo, se muestra en la Figura I-16 la curva normalizada del M80K41 y con las componentes gaussianas resultantes de la deconvolución de las tres relajaciones.

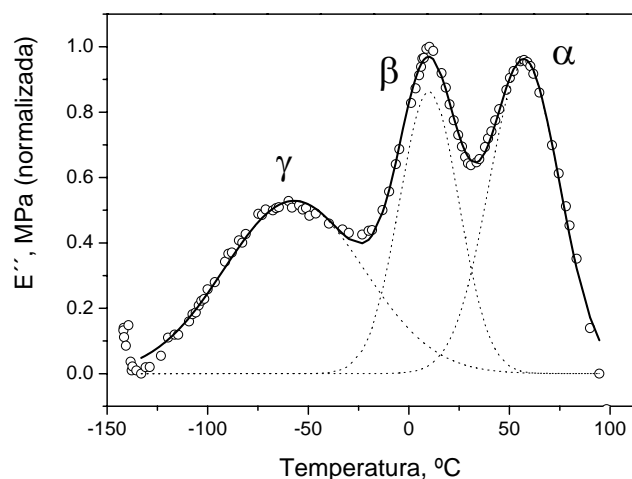


Figura I-16. Curva DMTA normalizada al máximo de intensidad de la relajación β del M80KK41. (○) Curva experimental, (—) curva calculada, (···) componentes gaussianas resultantes de la deconvolución

Caracterización DSC de las muestras: La cristalinidad ($1-\lambda$) en % peso y la temperatura de fusión (T_f) se han determinado para cada una de las probetas, a partir de la endoterma de fusión obtenida en el primer barrido de DSC, a 10 °C/min entre 40 y 210 °C y en atmósfera de N_2 . La homogeneidad de los materiales procesados se ha confirmado realizando barridos DSC de distintas porciones (5.0 mg) de las probetas. Por último, se han realizado también barridos a 2.5 y 20 °C/min en las probetas para asegurar que no se producen procesos de fusión-recristalización⁷⁶.

La fracción de cristales de bajo punto de fusión de cada muestra se ha obtenido del área relativa bajo el hombro de la endoterma de fusión a bajas temperaturas, como se ha explicado anteriormente en la página 38.

Los resultados de la caracterización DSC de las probetas obtenidas del moldeo por compresión se muestran en la Tablas I-20 a I-22 para cada una de las poliolefinas estudiadas. Los valores de cristalinidad que aparecen marcados con un asterisco (*) en las siguientes tablas, son datos que provienen del cálculo a partir de las curvas DSC de su correspondiente polímero sin compactar.

⁷⁶ M. Hoyos, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, *Polymer*, **48**, 183 (2007).

Tabla I-20. Resultados de la caracterización DSC para las probetas de los MPP y ZNPP

Muestra	1-λ (% peso)	T_f (°C)	Fracción baja T_f (% peso)
M182K131	52.2	152.3	27.3
M128K48	49.0	150.1	29.9
M125K22	39.6	150.8	50.5
M88K31	39.6	145.5	35.9
M80K41	44.5	145.9	35.4
M65K21	42.4	144.1	45.6
M55K22	37.4	146.8	43.9
M47K23	37.2	142.8	55.8
M36K15	35.4	143.5	56.5
M29K28	45.3	137.4	33.7
M23K25	42.5	137.1	54.3
ZN238K331	54.1	166.6	34.8
ZN228K252	70.3	166.8	11.3
ZN205K498	54.6	162.0	44.5
ZN193K211	51.4	166.0	44.9
ZN64K220	55.2	161.1	37.8
ZN47K78	47.5	158.2	40.1
ZN46K19	29.8	144.9	51.0

Tabla I-21. Resultados de la caracterización DSC para las probetas de los copolímeros etileno-propileno

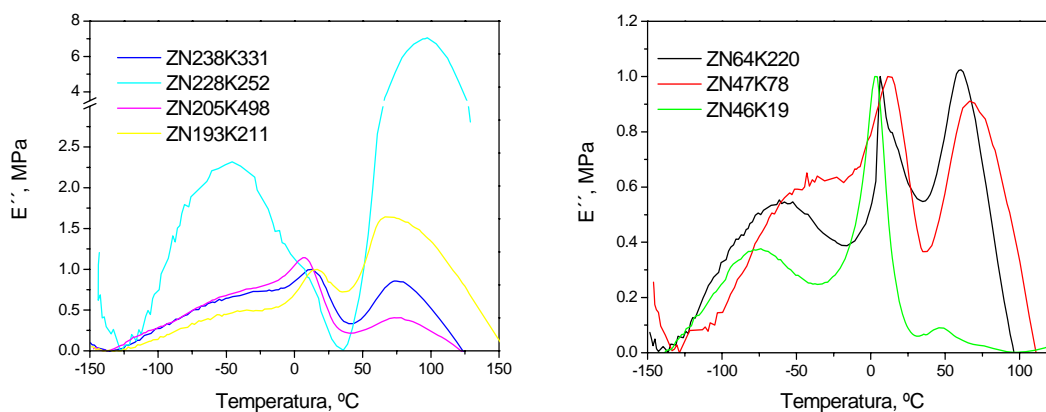
Muestra	1-λ (% peso)	T_f (°C)	Fracción baja T_f (% peso)
MEP0.6E43	39.9	140.5	50.5
MEP1.1E28	46.1	136.7	47.0
MEP3.3E19	39.3	134.6	47.2
MEP5.1E14	46.6*	132.4	-
MEP6.1E13	48.6*	134.2	-
MEP6.1E12	39.3*	110.2	-
MEP10.1E10	26.0*	105.9	-
MEP11.1E9	25.0*	102.4	-
MEP11.8E9	36.6*	95.6	-
MEP23.3E4	14.1*	143.8	-
MEP97.7E	54.5	117.2	-
MEP98.1E	61.5	121.6	-
MEP99.0E	71.0	124.6	-
MEP99.4E	68.1	125.6	-
MEP99.6E	65.4	121.6	-
MEP99.7E	67.6	127.9	-

Tabla I-22. Resultados de la caracterización DSC para las probetas de los polietilenos.

Muestra	1- λ (% peso)	T _f (°C)
MPE244K	69.1	131.4
MPE192K	65.4	126.8
MPE135K	73.8*	133.1

4.3. Análisis de las Curvas DMTA

En las Figuras I-17 a I-19 aparecen las curvas DMTA para las cuatro familias de polímeros. La Figura I-17 recoge los espectros DMTA de los ZNPP. Las características más sobresalientes observadas en los ZNPP de alto M_V y alta isotacticidad son las elevadas intensidades de la relajación α y un grado de solapamiento importante entre las relajaciones γ y β . Cuando disminuye el M_V y la isotacticidad, la intensidad y posición de la relajación α disminuyen hasta desaparecer completamente en el ZN46K19. Es importante resaltar que la desaparición de la relajación α se produce por la región de altas temperaturas ya que se va haciendo cada vez más estrecha y su temperatura de inicio no varía apenas. A la par que este fenómeno, tiene lugar un aumento de $\Delta T = T_\beta - T_\gamma$, que se produce como consecuencia del desplazamiento a valores menores de T_γ .

**Figura I-17.** Curvas DMTA normalizadas al máximo de intensidad de la relajación β para la familia de ZNPP

En la Figura I-18 se muestran los espectros DMTA de los MPP en todo el intervalo de M_V estudiado. Al igual que en los ZNPP, las muestras con un M_V y una isotacticidad más alta presentan relajaciones α y γ más pronunciadas respecto de la relajación β . A diferencia de los ZNPP, no presentan una disminución clara de la T_α con la caída del M_V y la isotacticidad, por otra parte, tampoco disminuye el solapamiento

entre las relajaciones β y γ , que permanece bastante acusado desde el MPP de M_V 182000 Da hasta el de M_V 65000 Da excepto para el de M_V 125000 Da.

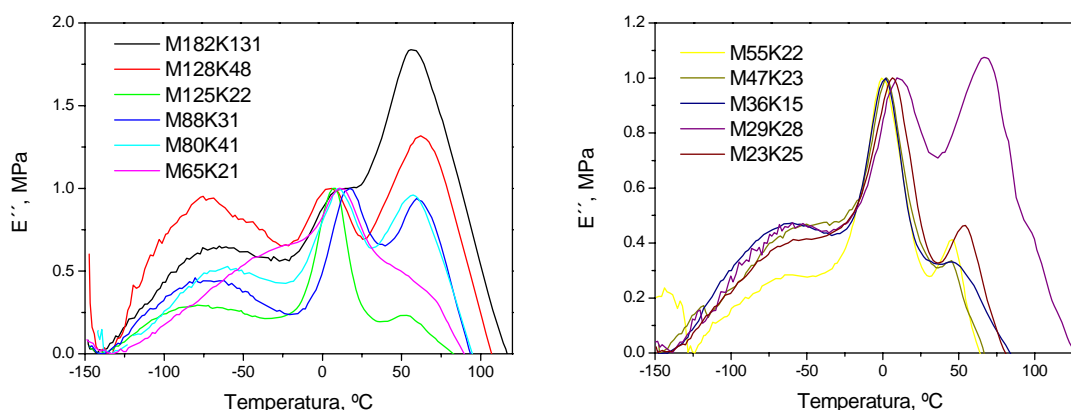


Figura I-18. Curvas DMTA normalizadas al máximo de intensidad de la relajación β para la familia de MPP

Las diferencias del M125K22 con el resto, no residen únicamente en el hecho de que presenta una concentración de triadas [mr] muy elevadas para su M_V , sino, sobre todo, en el hecho de que las triadas mr están asociadas a interrupciones sindiotácticas más largas y no exclusivamente a las interrupciones mrrm, al igual que en el ZN46K19. Además, como ocurre con este ZNPP de bajo M_V , y un espectro ^{13}C -RMN similar, la relajación α ha desaparecido completamente.

La Figura I-19 ilustra con más claridad el peculiar comportamiento mecánico del M125K22. En efecto, cuando se le compara con el espectro DMTA del M128K48, que tiene igual M_V y tacticidad diferente, se observan unas diferencias muy acusadas que sugieren un papel determinante de la microestructura.

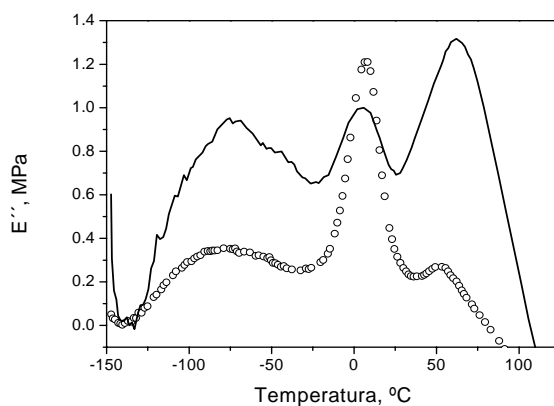


Figura I-19. Comparación de las curvas DMTA del (—) M128K48 y (ooo) M125K22

Otro ejemplo es el que aparece en la Figura I-20, donde se comparan los DMTA de dos iPPs de M_v muy similares, 182000 Da y 193000 Da, pero de distinta familias, el primero metalocénico y el segundo Ziegler-Natta.

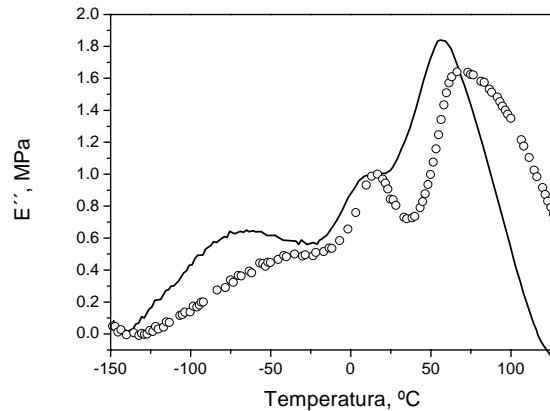


Figura I-20. Comparación de las curvas DMTA del (—) M182K131 y (○○○) ZN193K211

El MPP presenta una intensidad relativa de la relajación γ mayor que el ZNPP y en ambos casos, la relajación α es muy intensa. La T_α y la T_γ son más bajas en el MPP.

En la Figura I-21 aparecen los espectros de DMTA de los copolímeros etileno-propileno ricos en propileno, desde el MEP0.6E43 al MEP23.3E4. Se observa que hasta el 6.1 % de etileno (MEP6.1E13), los espectros DMTA son similares a los MPP sintetizados bajo las mismas condiciones experimentales (temperatura, presión, catalizador, etc.). La introducción al azar de etileno en la cadena de polipropileno hace que se obtengan polímeros con mayores masas molares, menores cristalinidades, distribuciones cristalinas más heterogéneas y longitudes isotácticas medias más cortas. Esta evolución de la microestructura y de la morfología se corresponde con curvas DMTA donde las relajaciones γ y β aumentan su intensidad relativa y la relajación α disminuye hasta su completa desaparición para los copolímeros de mayores concentraciones en etileno (> 10.1 %).

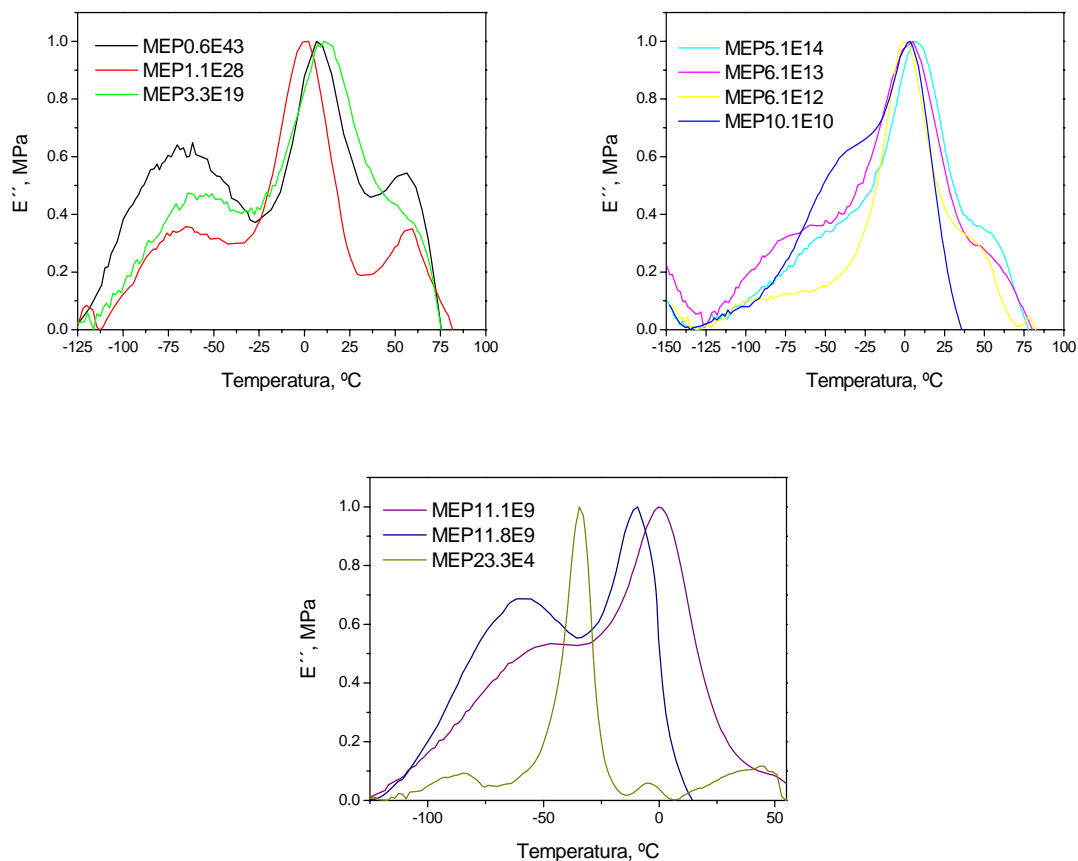


Figura I-21. Curvas DMTA normalizadas al máximo de intensidad de la relajación β para los MEP ricos en propileno

Las curvas DMTA de los copolímeros ricos en etileno y de los polietilenos aparecen en la Figura I-22. En todos los casos, la introducción de unidades de propileno de manera aislada en las cadenas de etileno no produce variaciones cualitativas significativas entre las relajaciones. Se observan en cambio pequeñas diferencias en los máximos de intensidad donde aparecen ambas relaciones^{70,77}. El estudio detallado de las relajaciones se ha limitado a los MPP y MEP ricos en propileno.

En este capítulo se estudia la influencia relativa de la microestructura, la masa molar y la morfología en las relajaciones mecánicas de los polímeros de naturaleza propilénica. En consecuencia, nos centraremos de manera exclusiva en la familia de polipropilenos y en los copolímeros ricos en propileno hasta el 3.3 % de etileno (MEP0.6E43, MEP1.1E28 y MEP3.3E19), ya que son los copolímeros que poseen estructura y un comportamiento típicamente propilénico.

⁷⁷ R. H. Boyd. *Polymer*, **26**, 1123 (1985).

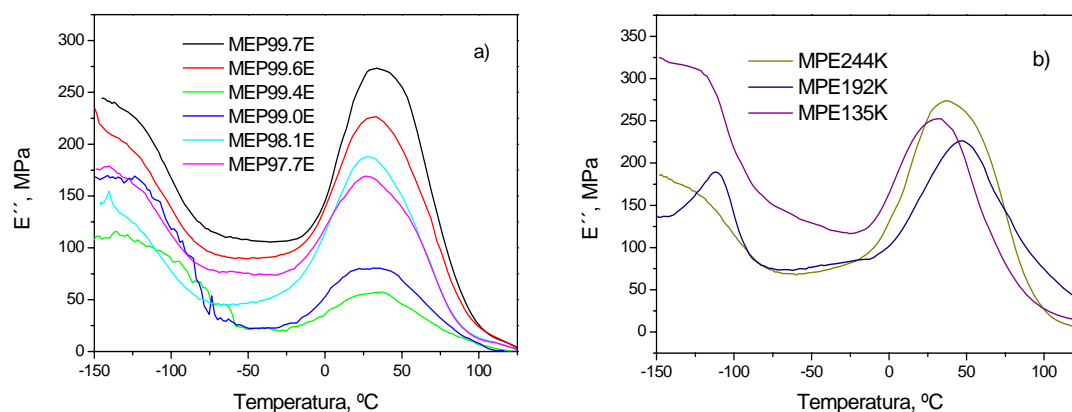


Figura I-22. Curvas DMTA para las familias: a) MEP ricos en etileno y b) MPE.

4.4. Relajación α

4.4.1. Introducción

La relajación α es un proceso complejo que está asociado sin duda a la presencia de cristales en el polímero^{65,67,69,78}. La magnitud de la relajación aumenta normalmente con el valor de cristalinidad⁷⁹ y su temperatura aumenta con el espesor de la lamela^{70,80}. No obstante existe todavía mucha controversia sobre su origen⁸¹. Es, a diferencia de la transición vítrea, una dinámica molecular local que según algunos autores⁸¹, tiene lugar en el interior de los cristales. Otros autores, por el contrario, piensan que son movimientos propios de la fase amorfa provocados por el desplazamiento de los defectos hacia el interior de los cristales^{67,77,82}. Los estudios más recientes sugieren que son en realidad movimientos locales que consisten en la difusión de segmentos entre las fases amorfa y cristalina a través de la interfase⁸¹. En el caso del PP isotáctico, difusión de segmentos isotácticos. A pesar de todo, todavía no se sabe si este mecanismo es válido para las dos componentes α detectadas o, por el contrario, sólo lo es para la de alta temperatura (α_2) mientras que la de baja temperatura (α_1) se debería a la deformación de la región interfacial, como parece ocurrir en el PE^{70,80,83}.

⁷⁸ B. E. Read. *Polymer*, **30**, 1439 (1989).

⁷⁹ K. Schieder, K. Wolf, Z-Z. Kolloid. *Polymer*, **134**, 149 (1953).

⁸⁰ Y. P. Khanna, E. A. Turi, T. J. Taylor. *Macromolecules*, **18**, 1302 (1985).

⁸¹ V. Dojkovic, D. Kostoski, M. D. Dramicanin. *J. Polym. Science. Part B: Polym. Physics*, **38**, 3239 (2000).

⁸² I. A. Volegova, E. V. Konyukhova, Y. K. Godovsky. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**, 123 (2000).

⁸³ L. Woo, M. T. K. Ling, S. P. Westphal. *Thermochimica Acta*, **272**, p. 171 (1996).

4.4.2. Resultados y Discusión

Correlación de la morfología semicristalina con el peso molecular y la microestructura

Antes de analizar por separado el papel de la morfología, del peso molecular y de la microestructura en las características de la relajación α , es conveniente aclarar cuál es la relación entre estos factores en cada una de las poliolefinas estudiadas.

El iPP presenta una morfología semicristalina compleja que es única en los materiales polímeros. Presenta una endoterma de fusión doble en la que el pico de alta temperatura se atribuye a la fusión de las lamelas principales y el hombro situado a más baja temperatura corresponde a la fusión de los cristales menos estables, bien epitaxiales o radiales dependiendo de si se forman en dirección transversal o coincidente con el eje radial de las esferulitas, respectivamente. Normalmente, las lamelas principales cristalizan en el sistema monoclinico o polimorfo α y los cristales asociados pueden hacerlo también en el sistema ortorrómbico o polimorfo γ , dependiendo de la microestructura, del tamaño de la cadena y de las condiciones de cristalización.

La relación que existe entre el contenido de cristales de bajo punto de fusión con la microestructura y la masa molar está ampliamente detallada en la literatura⁷⁶. Para el caso concreto de nuestros MPP y MEP ricos en propileno, dicha relación aparece en las Figuras I-23 y I-24.

En el caso de los MPP, la Figura I-23 confirma una relación mayor de las cadenas cortas con las lamelas menos estables, en particular para las masas molares por debajo de 65000 Da. La formación de los cristales de bajo punto de fusión está particularmente favorecida para el M125K22 y en los copolímeros MEP, y no está favorecida en el caso del M29K28 de baja masa molar.

Los ZNPP de masas molares inferiores a 65000 Da se ajustan a la dependencia descrita para los MPP, sin embargo la mayoría de los ZNPP de alto peso molecular se desvían claramente y presentan contenidos de cristales de bajo punto de fusión especialmente altos.

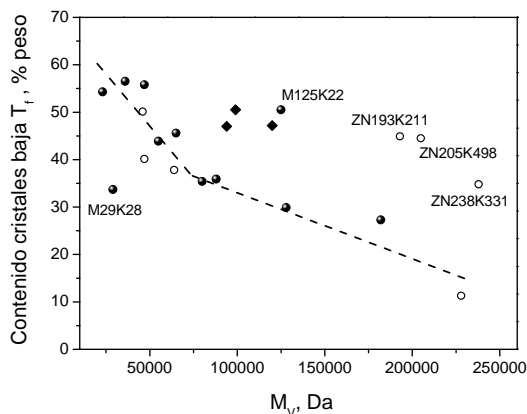


Figura I-23. Correlación del contenido relativo de cristales de bajo punto de fusión con la masa molar para las tres familias de polímeros: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

Aunque no existe una única tendencia cuando se representa el contenido de cristales de bajo punto de fusión frente a n_1 , aparece una correlación aparente para los polipropilenos metalocénicos y los Ziegler-Natta. En la Figura I-24 se muestra como la microestructura de los polímeros dirige de manera importante la distribución cristalina en las muestras metalocénicas, las cuales muestran un incremento fuerte del contenido relativo de los cristales de bajo punto de fusión para $n_1 < 30$. En el caso de los ZNPP, se observa una convergencia con los MPP a valores cortos de n_1 . Por el contrario, para valores de $n_1 > 30$, la fracción de cristales de bajo punto de fusión es superior a la que presentan los MPP. No se puede dar una explicación definitiva para esta divergencia, pero las masas molares más bajas para valores similares de n_1 en ZN47K78 y ZN64K220 y una alta regularidad en ZN205K498 y ZN238K331 pueden tener un papel importante.

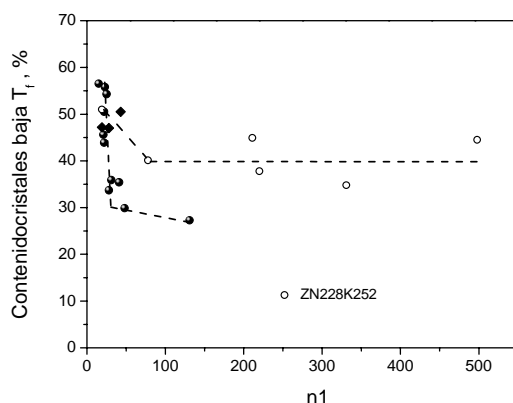


Figura I-24. Evolución de la fracción de cristales de bajo punto de fusión (% peso) con n_1 para las tres familias de polímeros: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

La interdependencia entre microestructura y peso molecular es diferente en las muestras MPP y ZNPP, como se deduce de la Figura I-25.

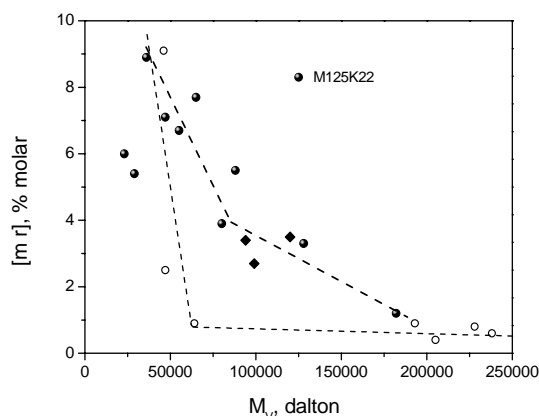


Figura I-25. Correlación microestructura-masa molar para las tres familias de polímeros: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

Para los MPP se observa un decrecimiento del número de interrupciones en la secuencia isotáctica al incrementar el peso molecular, aunque con un cambio de pendiente entre 65000 y 80000 Da. Por el contrario, en los ZNPP no existe esta dependencia porque las muestras son el resultado de la polimerización en centros activos de diferente naturaleza. Por un lado, aquellos que son altamente estereoespecíficos y producen cadenas de alto peso molecular y, por otro lado, aquellos de baja estereoespecificidad donde las reacciones de terminación ocurren con mayor probabilidad. La consecuencia es que en los ZNPP, a diferencia de los MPP que se obtienen a partir de un único centro activo, cambia la naturaleza de las interrupciones además de su concentración al hacerlo el peso molecular. En efecto, como se deduce del espectro ^{13}C -RMN en el caso del ZN46K19 (Figura I-4, pág. 25), las interrupciones, aunque también de naturaleza sindiotáctica, dejan de ser exclusivamente *mrrm* para pasar a ser sindiotácticas más largas, acentuando el carácter estero-bloque de los ZNPP. El M125K22 es el único ejemplo de un MPP con un M_v alto y una $[mr]$ alta que está asociada a interrupciones de naturaleza sindiotáctica más larga de una triada *mrrm*.

Relación de la relajación α con el peso molecular y la microestructura: El efecto de la microestructura sobre el valor de T_α en el conjunto de muestras estudiadas se ajusta a la variación por etapas que muestra la Figura I-26. Este resultado indica que la longitud media de cadena isotáctica (n_1) tiene un papel determinante en la calidad de la relajación α . El aumento inicial de T_α , para valores de n_1 inferiores a 30 unidades

aproximadamente, se puede atribuir razonablemente a la aparición de la relajación, que necesitaría de una longitud isotáctica mínima para que ésta tuviera lugar. Los dos *plateaux* observados para longitudes isotácticas superiores a 30 unidades reflejan sin embargo dos procesos diferenciados.

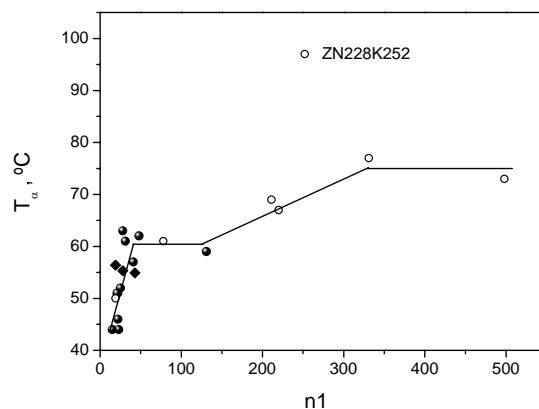


Figura I-26. Variación de T_{α} con n_1 para los polímeros: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

La Figura I-27 muestra la pobre correlación que existe entre el área relativa de la relajación α y el M_V , no obstante se observa una disminución de la intensidad relativa cuando disminuye el tamaño de las cadenas, en las dos familias de PP. En el caso de los MPP, la caída es brusca en el intervalo entre 80000 y 65000 Da y, aunque parece que también se produce en los ZNPP entorno a 50000 Da, la elevada dispersión que se observa en las muestras de alto peso molecular, no permite trazar una evolución similar. Para los copolímeros se tiene una disminución progresiva de la intensidad de la relajación α según disminuye el M_V . El M125K22 se desvía del comportamiento general pues carece de relajación α , análogamente al ZN46K19 con el que comparte una microestructura cualitativamente idéntica y cuantitativamente similar.

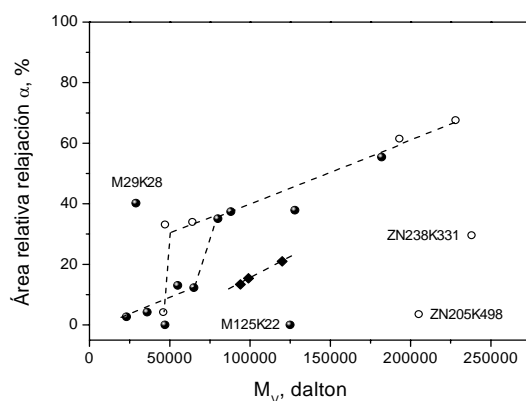


Figura I-27. Variación del área relativa de la relajación α con M_V para todas las familias de polímeros: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

La Figura I-28 muestra la correlación de la intensidad relativa de la relajación α con la microestructura, a través de $n1$. Se puede observar una evolución no lineal pero única para las muestras metalocénicas. Coherentemente con la Figura I-26, se confirma una rápida aparición de la dinámica α cuando $n1$ alcanza valores superiores a 20 unidades. Por otro lado, cuando $n1$ supera las 30 unidades aproximadamente, la relajación α se hace más intensa pero de una manera más progresiva. En el caso de los ZNPP, y como ocurría con el peso molecular, la correlación de la intensidad con $n1$ no está tan definida. Por un lado, dos de los ZNPP se pueden incluir en la evolución metalocénica para $n1 > 30$ pero, por otro lado, las demás ZNPP parecen sugerir una dificultad creciente para que la relajación α tenga lugar, cuando $n1$ es muy grande.

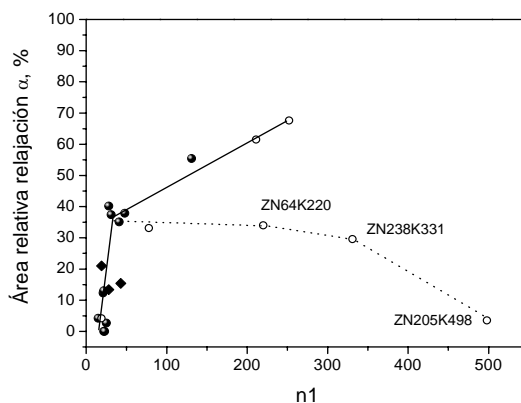


Figura I-28. Variación del área relativa de la relajación α en función de $n1$ para todas las familias de polímeros: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

En definitiva, se puede considerar que la intensidad relativa de la relajación α de los ZNPP depende tanto del M_v como de la microestructura, y no es posible predecir la influencia relativa de cada factor, aun en condiciones de procesado equivalentes, debido a que, como se observa en la Figura I-28, ambos parámetros no están tan relacionados como ocurre en los MPP. Esto es lo que se puede apreciar en la Figura I-25.

Un hecho importante es que el M125K22, el M47K23, M36K15 y ZN46K19, no presentan relajación α o su contribución es muy baja. En estos casos la longitud media isotáctica es de aproximadamente 20 unidades o inferior. Este hecho sugiere la idea de una longitud estereoregular mínima necesaria para que la relajación α sea posible, de acuerdo al modelo propuesto por K. Schmidt y colaboradores⁸⁴ para esta dinámica. Coherentemente con el mecanismo propuesto por estos autores, la transferencia de

⁸⁴ K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess. *Macromolecules*, **24**, 5288 (1991).

segmentos isotácticos entre las fases amorfa y cristalina disminuirá al hacerlo la isotacticidad global, ya que las interrupciones abortan la posibilidad de que el intercambio tenga lugar.

Relación de la relajación α con la morfología semicristalina: Del análisis precedente se puede concluir que la microestructura es un factor asociado con la calidad y la intensidad relativa de la relajación α . Además, la masa molar aparece también como un factor conectado con las características de esta relajación local. Ahora falta considerar si la influencia combinada de ambos factores, masa molar y microestructura, puede explicar de una manera coherente la evolución de la intensidad de la relajación α en los ZNPP, MPP y MEP, que se muestran netamente diferentes en función de la microestructura (Figura I-28). Resultaría interesante saber cómo ambos factores combinan sus efectos para dar una descripción satisfactoria de la evolución de la relajación α .

La distribución cristalina es presuntamente la característica que resume la influencia de la masa molar y la microestructura⁸⁵. La hipótesis que se propone es que los cristales de bajo punto de fusión son los que afectan en gran medida a la población de segmentos isotácticos libres para ser intercambiados entre las regiones interlamelares y el cristal^{84,86}. Es razonable entonces esperar que, con independencia de la disposición de cristal de bajo punto de fusión (epitaxial o radial) y de su forma cristalina (α o γ), el contenido relativo de cristales pequeños asociados a las lamelas principales tenga una influencia directa en la intensidad de la relajación α .

En base a estas consideraciones, se ha comprobado si existe una correlación general entre la intensidad relativa de la relajación α y el contenido relativo de cristales de bajo punto de fusión. Esta correlación es razonablemente lineal como se muestra en la Figura I-29 e incluye las muestras para las tres familias con la única desviación del ZN193K211. Este comportamiento está de acuerdo con movimientos que implican un intercambio de segmentos isotácticos de cadena entre la zona amorfa y la fase cristalina. Para resumir, la evolución que se observa de la Figura I-29 apoya un mecanismo de intercambio de segmentos isotácticos como base de la relajación α y revela que la

⁸⁵ R. G. Alamo, G. M. Brown, L. Mandelkern, A. Lehtinen, R. Paukkeri. *Polymer*, **40**, 3933 (1999).

⁸⁶ W. G. Hu, K. Schmidt-Rohr. *Acta Polym*, **50**, 271 (1999).

distribución cristalina es un parámetro principal en el control de la intensidad de esta dinámica.

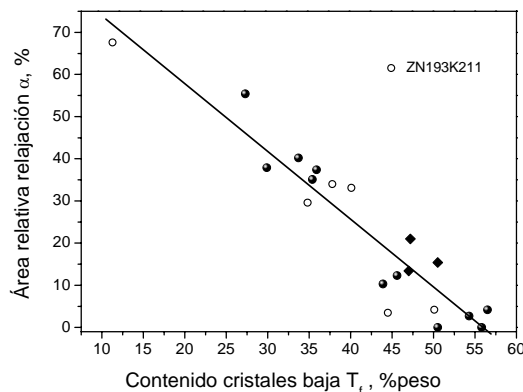


Figura I-29. Relación entre el área relativa de relajación α con el contenido de cristales de baja temperatura de fusión: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

Entre las razones que pueden explicar la dispersión que caracteriza la correlación de la Figura I-29, se puede considerar: la multiplicidad de la relajación α y el aumento del error en la medida de procesos de baja intensidad, en las muestras con contenidos más altos de cristales de bajo punto de fusión. La gran desviación de ZN193K211 puede venir motivada por la heterogeneidad que posee el polímero comercial tanto en peso molecular como en microestructura.

4.5. Relajación β

4.5.1. Introducción

La relajación β es la relajación isofásica correspondiente a la transición vítrea del polímero, apareciendo a la temperatura a la que comienzan los movimientos cooperativos de las cadenas en las regiones amorfas del polímero. En esta relajación se produce una caída acentuada del módulo de almacenamiento (E'), que se corresponde con un máximo en el módulo de pérdidas (E'') y en el de amortiguamiento ($\tan \delta$).

4.5.2. Resultados y Discusión

La variación de las características de la relajación β con el M_V y con la microestructura está bien definida, sin embargo, la dependencia de la relajación β con ambos factores es distinta en MPP, ZNPP y MEP. En el caso de los ZNPP la posición de la transición vítrea se desplaza a mayores temperaturas con el M_V y es prácticamente constante por

encima de 60000 Da. En los MPP no se ha observado una tendencia clara debido a la dispersión de los valores. Por otra parte, el aumento en la concentración de estereodefectos [mr] hace disminuir progresivamente la T_g en los ZNPP y, análogamente al M_v , se observa una gran dispersión de valores en los MPP.

En la Figura I-30 se muestra la variación del área relativa de la relajación β con M_v en las tres familias de polímeros. Se observa que la intensidad aumenta al disminuir el M_v en las dos familias de PP, aunque de diferente manera. En el caso de los MPP, el aumento es progresivo en la zona de altos M_v y se hace más acusado cuando el M_v disminuye por debajo de 80000 Da. En el caso de los ZNPP, la dependencia que muestra la intensidad de la relajación β con el M_v por encima de 50000 Da es menor que la observada para los MPP, por el contrario, es mucho mayor cuando $M_v < 50000$ Da. Este brusco cambio delata la influencia de otro parámetro asociado a los M_v bajos, cuya influencia tiene que ser decisiva. Este no es otro que la microestructura que cambia desde el punto de vista cuantitativo y cualitativo. Los copolímeros MEP presentan valores del área relativa de relajación β mucho mayores que los MPP y ZNPP de igual peso molecular. En esta familia, cabe sospechar una influencia muy acusada de la microestructura.

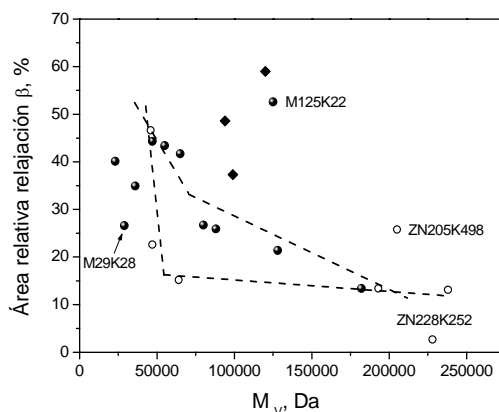


Figura I-30. Variación del área relativa de relajación β con la masa molar: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

La Figura I-31 confirma la influencia de la microestructura en el contenido relativo de fase amorfa en todas las familias. Se puede trazar una evolución única del área relativa de la relajación β , en función de la longitud media isotáctica, de tipo exponencial, esto es, una caída muy fuerte cuando n_1 aumenta hasta 30 unidades y más progresiva para n_1 superiores a 30 hasta que se alcanza un valor aproximadamente constante. No obstante, dos de los ZNPP se desvían de esta función.

El hecho más relevante es que el M125K22 y los tres MEP se ajustan a la variación global, lo que confirma la importancia de la microestructura en la intensidad de los movimientos cooperativos.

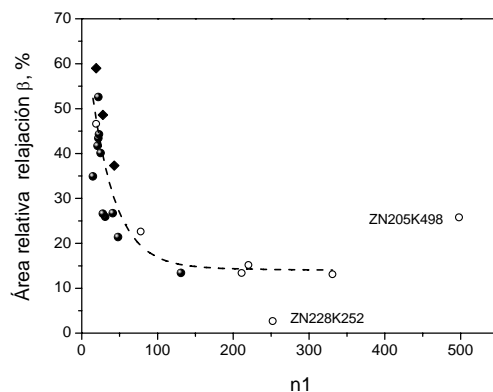


Figura I-31. Variación del área relativa de relajación β con $n1$: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

4.6. Relajación γ

4.6.1. Introducción

La relajación γ es un proceso que tiene lugar por debajo de la transición vítrea, entre $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, siendo de menor intensidad que la T_g . No se conoce con exactitud cual es su verdadero origen. Mientras que ciertos estudios la relación con los movimientos locales de los grupos CH_2 y $\text{CH}-(\text{CH}_3)^{82}$, morfológicamente se asocia en general a la región amorfa, aunque algunos autores la relacionan en parte con los movimientos locales en micro-regiones ordenadas de la fase amorfa⁶⁷.

Los estudios realizados en nuestro grupo sobre la influencia de la degradación termo y foto-oxidativa sobre la relajación γ del iPP^{87,88}, permiten suponer una relación de la dinámica sub- T_g con la interfase cristalina. Si esto es así, análogamente al caso de la relajación interfacial α , se puede sospechar una influencia tanto de parámetros intramoleculares como intermoleculares en las características de la relajación γ . Respecto de los primeros, el contenido de extremos de cadenas y de interrupciones isotácticas podría ser una fuente importante de movimientos locales relacionados en gran parte con la interfase. En lo que respecta a los aspectos inter-cadena, el contenido, la naturaleza y la distribución del orden deben tener una gran influencia en la restricción de movimientos

⁸⁷ P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, O. Navarro, L. Matisová-Rychlá, J. Rychlý. *Polym. Degr. Stab.*, **72**, 23 (2001).

⁸⁸ M. L. Castrejón, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira. *Polym. Degr. Stab.*, **70**, 357 (2000).

de la cadena dentro de la región interlamelar y por lo tanto, en la población de conformaciones alejadas del equilibrio, que podrían estar en el origen de la dinámica sub-Tg. Cualquiera de estas consideraciones relacionan la relajación γ con la dinámica de puntos locales en la cadena, que son conformacionalmente anómalos, bien porque son unidades no-isotácticas o debido a la restricción al movimiento impuesta por la fase ordenada.

4.6.2. Resultados y discusión

Relación de la relajación γ con la microestructura y el peso molecular:

La variación de T_γ con M_V no permite establecer una correlación sencilla en ninguna de las poliolefinas estudiadas. En lo que respecta a la microestructura, se observa una correlación para todas las muestras que es compleja pero evidente. En efecto, la Figura I-32 muestra como, para $n_1 < 30$, T_γ aumenta bruscamente al acortarse la secuencias isotácticas. Por el contrario, para valores de $n_1 > 30$, T_γ aumenta en dos etapas lo que sugiere la existencia de dos procesos de relajación asociados a intervalos de n_1 bien definidos. Esta evolución por etapas podría reflejar entonces una cierta influencia del tamaño de los cristales en la calidad de la relajación γ .

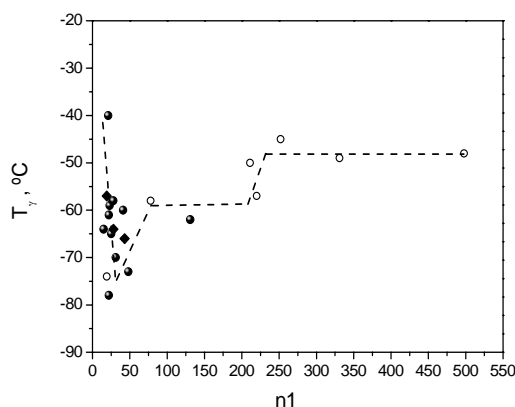


Figura I-32. Variación de la T_γ con n_1 : (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

La evolución para $n_1 < 30$ indicaría que existe un factor asociado a las secuencias isotácticas cortas, que controla la temperatura a la cual los movimientos sub-Tg se activan. En este sentido, es importante recordar que las secuencias estereoregulares muy cortas favorecen la cristalización a temperaturas inferiores a la ambiente y, en consecuencia, podrían dificultar los movimientos locales de las zonas desordenadas.

La Figura I-33 muestra la evolución del área relativa de la relajación γ con el M_V . A pesar de que la dispersión es alta se puede apreciar que en los MPP el área disminuye a medida que aumenta el M_V . La disminución de la pendiente de esta caída para valores de M_V superiores a 80000 Da, permite suponer una contribución relevante de los extremos de la cadena a la dinámica sub-Tg. La mayor parte de los ZNPP, así como de los MEP, se ajustan a la tendencia global de los MPP, sin embargo la fuerte desviación hacia valores más altos de los dos ZNPP más isotácticos, indica que la dinámica sub-Tg está especialmente favorecida, bien por su microestructura o por una morfología semicristalina particular.

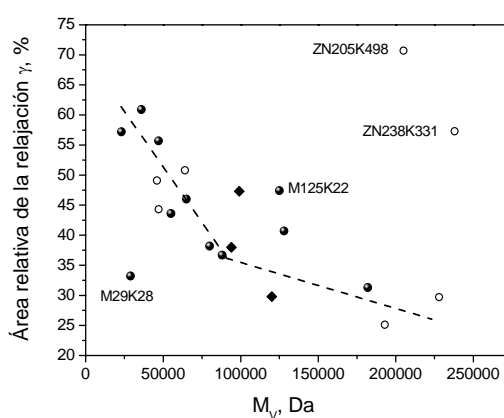


Figura I-33. Variación del contenido relativo de relajación γ con la masa molar: (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

La dependencia de la intensidad de la relajación γ con la microestructura es la que se muestra en la Figura I-34. Se observa que en el caso de los MPP, la intensidad relativa aumenta de forma aproximadamente lineal con el contenido en interrupciones y que los puntos que se desvían corresponden precisamente a muestras de bajo peso molecular. Este hecho confirma la relevancia que deben tener los extremos de cadena en estos movimientos. En el caso de los ZNPP, existe un aumento brusco de la intensidad para un valor de $[m_r]$ inferior al 1 % aproximadamente. Puesto que este intervalo está asociado a los polímeros ZN de más alto peso molecular, no cabe pensar en la contribución de los extremos de cadena sino en otro factor asociado a la gran longitud de las cadenas de carácter intra- o intermolecular, por ejemplo tensiones conformacionales o un particular ordenamiento semicristalino respectivamente.

En el caso de los MEP, la dispersión de puntos no permite definir con claridad si existe un ajuste a la evolución de los MPP. De todas formas, sí parece claro que los dos copolímeros más ricos en propileno se pueden incluir en la tendencia global cuando se

consideran las interrupciones de la isotacticidad debidas a las unidades de etileno. Por el contrario, el MEP3.3E19 se separa del comportamiento general. En consecuencia, se puede concluir que las interrupciones mrrm, propias de los MPP, están asociadas a los movimientos sub-Tg así como las interrupciones cortas debidas a unidades aisladas de etileno, que son la única forma en la que este co-monómero se ha insertado en los dos MEP0.6E43 y MEP1.1E28. En el caso del MEP3.3E19, el análisis ^{13}C -RMN revela la existencia de interrupciones más largas PEPEP que no contribuirían a la dinámica local sub-Tg (Figuras I-7 y I-8, págs. 30 y 31).

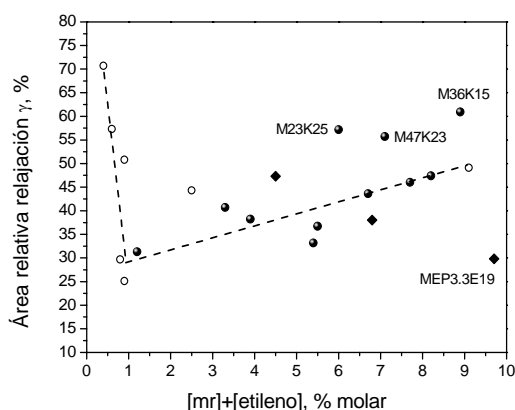


Figura I-34. Variación del área relativa del contenido en interrupciones. (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

Relación de la relajación γ con la morfología semicristalina:

Del análisis realizado, parece claro que tanto el M_V como la microestructura son factores de los que dependen la naturaleza y el área relativa de la relajación γ en el iPP. Al igual que en la relajación α , sería interesante comprobar si la distribución cristalina, que es la resultante de la microestructura, del peso molecular y de las condiciones de procesado, proporciona una descripción mejor de la evolución de la intensidad de la relajación γ .

La Figura I-35 muestra la correlación del área relativa de la relajación γ con la proporción de cristales de bajo punto de fusión en las tres familias de polímeros. En ella se observa una variación aproximadamente lineal entre ambos parámetros para los MPP que, de hecho ajusta incluye a todas las muestras, a diferencia de lo que pasaba con el peso molecular (Figura I-33) y la microestructura (Figura I-34). La dispersión sigue siendo alta, pero hay que tener en cuenta que la relajación γ es un proceso múltiple que abarca movimientos desde $-135\text{ }^\circ\text{C}$ hasta próximos a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Parece lógico que el

contenido y tipo de los cristales pequeños puedan afectar en mayor medida a alguna de las componentes.

En cualquier caso, esta correlación sugiere una cierta influencia del orden interlamelar con los movimientos locales sub-Tg.

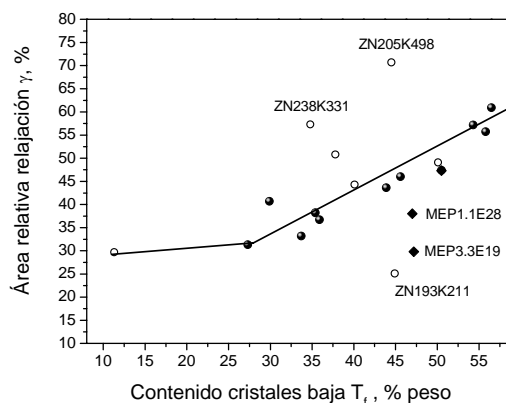


Figura I-35. Correlación del área relativa de la relajación γ con el contenido relativo de cristales de baja temperatura de fusión en las tres familias de polímeros. (●) MPP, (○) ZNPP y (◆) MEP

En el caso de los ZNPP y los MEP, la correlación es sólo parcial. En el primer caso, se observa una desviación importante de tres muestras: las dos más isotácticas y la del ZNPP comercial (ZN193K211). En el segundo, sólo el MEP más rico en propileno se comporta como un MPP. Parece claro, entonces, que los ZNPP más isotácticos se caracterizan por una intensidad de la dinámica sub-Tg mucho más alta que la de un MPP con igual peso molecular, microestructura y contenido relativo de cristales de bajo punto de fusión. La razón de este comportamiento habría que buscarla a nivel conformacional, si es microestructural, o en especial influencia del ordenamiento cristalino, si es morfológica, por ejemplo la segregación preferente de cadenas de bajo pesos molecular caracterizadas por movimientos β de baja temperatura^{67,72,89-93}.

La desviación del MEP3.3E19 de la respuesta mecánica sub-Tg que presenta un MPP con igual contenido relativo en cristales de bajo punto de fusión puede deberse a que, para una composición en etileno del 3 % molar, el efecto de la distribución de los cristales en la relajación γ no debe ser tan importante, habida cuenta de la flexibilidad que confiere a las cadenas la introducción de más interrupciones y más largas.

⁸⁹ M. Jarrigeon, B. Chabert, D. Chatain, C. Lacabanne, G. J. Nemoz. *Macromol. Sci., Phys.*, **B17**, 1 (1980).

⁹⁰ D. Olcak, O. Fricová, L. Sevcovic. *Macromol. Symp.*, **170**, 131 (2001).

⁹¹ J. Grebowicz, S-F. Lau, B. Wunderlich. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **71**, 19 (1984).

4.7. Conclusiones

1. La longitud media isotáctica (n_1) afecta tanto a la temperatura a la cual aparecen las relajaciones, como a sus valores de intensidad. Para $n_1 > 30$, los valores de T_α y T_γ aumentan con la isotacticidad y son característicos de intervalos de n_1 definidos. Para $n_1 < 20$, la relajación α no existe y sólo cuando $n_1 > 20$ puede ser detectada.

2. Las intensidades relativas de las relajaciones α y γ dependen también del contenido de interrupciones. Las interrupciones, principalmente los estereodefectos, promueven la aparición de movimientos sub- T_g que participan en la relajación γ . Por el contrario, las interrupciones dificultan la transferencia de segmentos isotácticos a través de la interfase (relajación α).

3. La distribución cristalina juega un papel fundamental en las relajaciones mecánicas. El gran nivel de restricción impuesto por los cristales de baja temperatura de fusión en la región interlamelar condiciona considerablemente las relajaciones α y γ . El aumento del orden en la región interlamelar, bloquea la dinámica de transferencia de los segmentos isotácticos entre la fase amorfa y la fase cristalina y, simultáneamente, favorece la formación de estructuras con una dinámica local sub- T_g .

5. Fotoluminiscencia

5.1. Introducción

Uno de los defectos químicos ineludibles de las poliolefinas Ziegler-Natta y Metalocénicas son los polienos y polienonas⁹²⁻⁹⁹. Se trata de cromóforos capaces de absorber y emitir luz en la región del UV-visible (floreescencia y fosforescencia) y por ello se consideran como estructuras lábiles implicadas en la degradación fotoquímica. Estas estructuras químicas emiten luz tras una descarga de plasma porque son excitadas, bien por la radiación del tratamiento o por la originada en la desactivación de otras especies excitadas, fundamentalmente carbonilos generados en la oxidación del material. Esta razón hace necesaria la caracterización de su concentración y naturaleza cuando se estudia la respuesta luminiscente de estos materiales a la acción de un plasma.

Con este objetivo se han realizado medidas de la fotoluminiscencia característica de cada una de las películas de polímero que, posteriormente, han sido sometidas al tratamiento con el plasma frío.

5.2. Experimental

Materiales y procesado: En la Tabla 1 se presentan los polímeros estudiados y los datos obtenidos de la caracterización de las películas previos al tratamiento con la fotoluminiscencia y con las medidas de plasma. Las películas se obtuvieron por compresión de los polímeros en polvo según se explica en el apartado 1.2.1 del Apéndice (pág. 228). El molde utilizado para obtener las muestras que se utilizan en ambos tipo de tratamientos tiene forma circular con 5 cm de diámetro y 100 μm de espesor. La temperatura de moldeo de las películas se corresponde con la del inicio de la endoterma de fusión para cada polímero. Se tuvo especial cuidado en la eliminación de las burbujas de aire ocluidas, ya que éstas interfieren en la medida de plasma, pues

⁹² A. Charlesby, R. H: Partridge. *Proceedings of the Royal Society of London. Serie A, Mathematical and Physical Science*, **283(1394)**, 312 (1965).

⁹³ N. S. Allen, J. Homer, J. F. Mc Kellar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2553 (1976).

⁹⁴ N. S. Allen, J. Homer, J. F. Mc Kellar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2261 (1977).

⁹⁵ L. Zlatkevitch. *Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research*, Springer, New Cork, (1987).

⁹⁶ N. S. Allen, M. Edge, T. Corrales, M. Shad, D. Holdsworth, F. Catalina, C. Peinado, E. P. Collar. *Polymer*, **37**, 2323 (1996).

⁹⁷ D. J. Lacey, V. Dudler. *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 101 (1996).

⁹⁸ D. J. Lacey, V. Dudler. *Polym. Deg. Stab.*, **51**, 109 (1996)

⁹⁹ F. Massines, P. Tiemblo, G. Teyssedre, C. Laurent. *J. Appl. Phys. D*, **81**, 937 (1997).

representan regiones débiles desde el punto de vista eléctrico, como se explicará en el apartado dedicado a las medidas con plasma.

Aparato y condiciones de medida: Tanto las medidas de fotoluminiscencia como de plasma se realizaron en el Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (www.laplace.univ-tlse.fr) de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse (CNRS), Francia, gracias a una beca concedida por la Universidad Autónoma de Madrid, para realizar una estancia de tres meses durante el segundo periodo de Tercer Ciclo. Se realizaron en una cámara de acero que se describe en el Apéndice (pág. 237). Esta cámara se utiliza tanto para medir la fotoluminiscencia, como para estudiar *in situ* la luminiscencia emitida después del tratamiento con plasmas fríos.

Los espectros de fotoluminiscencia se registran con ayuda de la cámara CCD a -130 °C y a temperatura ambiente. La cámara de medida se regula a la temperatura de trabajo y a presión atmosférica de He y se comienza con el procedimiento experimental de medida. Se utiliza la lámpara de Xe, irradiando entre 220 nm y 300 nm cada 5 nm, para determinar las frecuencias de excitación a las que los máximos de absorción de fluorescencia y de fosforescencia aparecen más intensos y aislados. La adquisición del espectro se realiza bajo continua excitación de la muestra y se utilizan unos tiempos de integración de 10s.

A temperatura ambiente la fluorescencia y la fosforescencia no se pueden aislar con claridad, por lo que también se registran los espectros de emisión a -130 °C con tiempos de integración de 0.5 s, 1 s y 2s, con la finalidad de eliminar la contribución fluorescente, que es la que tiene el tiempo de vida más corto.

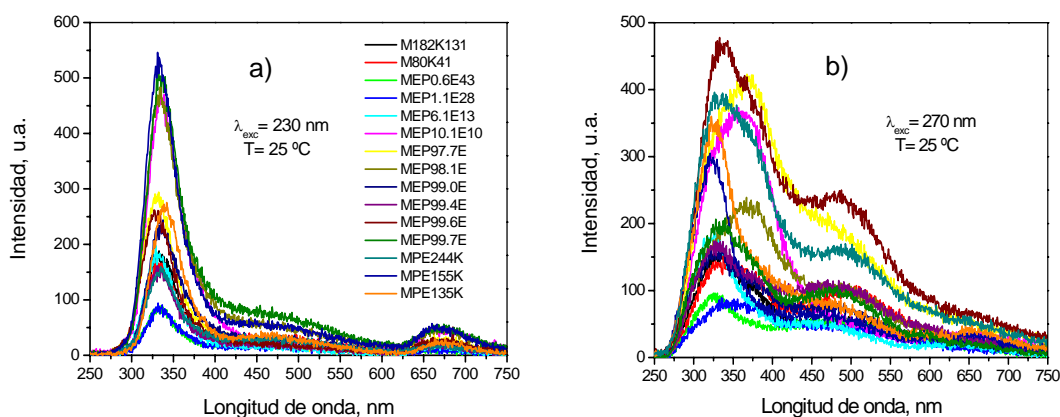


Figura I-36. Espectros de fotoluminiscencia registrados a T_{amb} . a) $\lambda_{exc}=230$ nm y b) $\lambda_{exc}=270$ nm, ambas con un tiempo de integración de 10 s.

Como ejemplo se muestra en la Figura I-36 los espectros obtenidos a temperatura ambiente con $\lambda_{exc}=230$ nm y a $\lambda_{exc}=270$ nm. En la Figura I-36a, la componente mayoritaria del espectro es fluorescencia y en la Figura I-36b aparece la contribución de ambas componentes.

En la Figura I-37a se observan los espectros registrados a -130 °C con una $\lambda_{exc}=230$ nm y con un tiempo de integración de 10 s. Los espectros de la Figura I-37b corresponden a la emisión registrada a -130 °C, una $\lambda_{exc}=270$ nm y un tiempo de integración de 0.5 s. Por lo tanto, las condiciones óptimas para aislar las componentes fluorescente y fosforescente son respectivamente, excitando a temperatura ambiente con una $\lambda_{exc}=230$ nm y un tiempo de integración de 1ms (Figura I-37a), y a -130 °C con una $\lambda_{exc}=270$ nm y un tiempo de integración de 0.5 s (Figura I-37b).

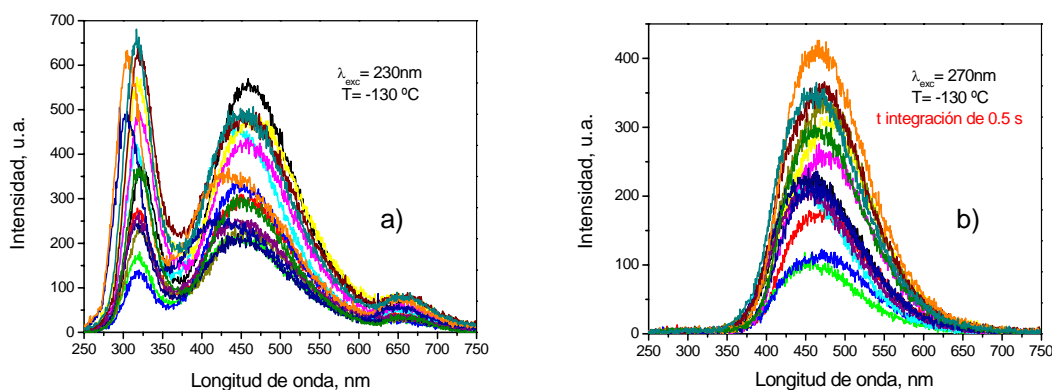


Figura I-37. Espectros de fotoluminiscencia a -130 °C. a) $\lambda_{exc}=230$ nm y tiempo de integración de 10 s y b) $\lambda_{exc}=270$ nm con un tiempo de integración de 0.5 s

Para cuantificar la concentración de especies fluorescentes y fosforescentes se ha utilizado la intensidad de cada una de las bandas. Este valor es suficiente, ya que una simple observación de las Figuras I-36 y I-37 muestra que los espectros de fluorescencia y fosforescencia para todos los polímeros tienen la misma forma. Es decir, entre un polímero y otro, varía únicamente la concentración de especies, pero no su naturaleza. En todo caso, podría existir un ligerísimo desplazamiento a menores longitudes de onda en la fosforescencia para las especies ricas en polipropileno, posiblemente debido al diferente entorno químico. El hecho de que los espectros de fosforescencia por un lado, y de fluorescencia por otro, de todos los polímeros estudiados sean tan similares en la forma es en sí mismo un interesante y sorprendente resultado, pues en las Figuras I-36 y

I-37 se recogen espectros de polipropilenos, polietilenos y copolímeros etileno-propileno de distinta composición.

Existe una controversia que dura ya décadas acerca de las especies responsables de la emisión fotoluminiscente en poliolefinas. Las especies propuestas han sido enonas, polienonas y/o polienos en forma lineal o cíclica^{94,97,98}. En esta Memoria no se insistirá en el estudio de la naturaleza de las especies implicadas en la fotoluminiscencia, sino en la intensidad de fluorescencia y fosforescencia en cada uno de los polímeros, asumiendo directa la relación entre intensidad y concentración de especies. Esta suposición se apoya en i) la igual naturaleza de las especies en todos los polímeros y ii) en que las intensidades son del mismo orden de magnitud.

En la Tabla I-23 se muestran los valores de intensidades registrados para la fluorescencia y la fosforescencia y las características para cada uno de los polímeros.

Tabla I-23. Valores de la viscosidad intrínseca, cristalinidad, temperatura de fusión de las películas utilizadas y de las intensidades en el máximo obtenidas de los espectros de fotoluminiscencia

Muestra	$[\eta]$ (ml · gr ⁻¹)	1- λ (% peso)	T _f (°C)	Intensidad Fluorescencia (u.a.)	Intensidad Fosforescencia (u.a.)
M182K131	150.2	43	151.0	171	187
M80K41	84.2	41	143.6	188	231
MEP0.6E43	106.6	41	145.7	91	118
MEP1.1E28	101.4	42	143.2	94	123
MEP6.1E13	104.8	27	127.1	198	223
MEP10.1E10	105.9	14	115.2	470	276
MEP97.7E	245.6	30	116.0	294	426
MEP98.1E	282.2	29	116.2	486	316
MEP99.0E	298.0	40	120.4	244	350
MEP99.4E	291.4	41	120.1	161	241
MEP99.6E	303.0	42	122.8	262	223
MEP99.7E	335.9	44	122.4	531	366
MPE244K	381.0	45	124.6	160	214
MPE155K	237.1	51	127.9	546	365
MPE135K	240.7	52	126.1	275	303

5.3. Resultados

Ya en el apartado experimental se ha puesto de manifiesto que las especies luminiscentes o defectos cromóforos tienen la misma naturaleza en todos los polímeros sintetizados, independientemente de su composición, del catalizador empleado o de la temperatura de polimerización, variando entre unos y otros polímeros sólo la intensidad de la emisión, es decir, la concentración en la cadena polimérica. Se aborda a continuación el estudio de la dependencia de esta concentración con los defectos tácticos, la composición, el peso molecular y la cristalinidad.

La estructura normal de las poliolefinas no posee cromóforos, sin embargo estos polímeros siempre contienen una concentración de estos defectos estructurales, básicamente insaturaciones y carbonilos que se forman en la síntesis y en el procesado. Comparando los resultados de fotoluminiscencia obtenidos a partir de poliolefinas comerciales con los polímeros de esta Memoria, libres de aditivos, se observa una gran similitud. La posición de la componente de fluorescencia aparece siempre a 340 nm, con un pequeño hombro en torno a 370 nm. La fosforescencia aparece hacia 460 nm, pero es una banda ancha que presenta máximos relativos hacia 420, 440, 480 y algún hombro alrededor de 510 nm. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la literatura para polietilenos y polipropilenos comerciales, que hacen referencia tres componentes diferenciadas que aparecen también a 420, 440 y 480 nm y que se asocian a cromóforos con una conjugación tanto más alta cuanto mayor es la λ de emisión⁹⁹⁻¹⁰³.

Defectos tácticos: En el caso de los catalizadores iso-específicos utilizados, los defectos tácticos se cuantifican como la fracción de triadas heterotácticas y están sólo presentes en los polímeros ricos en propileno. En las Tablas I-7 y I-8 (pág. 27) se recogen las fracciones de las distintas triadas tácticas obtenidas por ¹³C-RMN de para cada una de las muestras de MPP y MEP ricos en propileno. De la Tabla I-22 se observa que los mayores valores de intensidad, tanto de fosforescencia como de fluorescencia, corresponden al MEP10.1E10, que es el polímero con menor cristalinidad.

La Figura I-38 muestra que no existe una dependencia de la concentración de cromóforos con el contenido en triadas heterotácticas.

¹⁰⁰ G. Teyssedre, P. Tiemblo, F. Massines, C. Laurent. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, 3137 (1996).

¹⁰¹ P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, G. Teyssedre, F. Massines, C. Laurent. *Polym. Deg. Stab.*, **64(1)**, 59 (1999)

¹⁰² P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, G. Teyssedre, F. Massines, C. Laurent. *Polym. Int.*, **46**, 33 (1998).

¹⁰³ P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, G. Teyssedre, F. Massines, C. Laurent. *Polym. Deg. Stab.*, **64(1)**, 67 (1999)

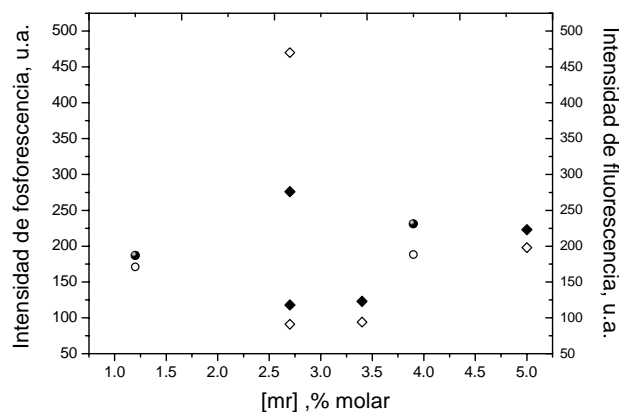


Figura I-38. Concentración de defectos tácticos e intensidades de fosforescencia (puntos blancos) y fluorescencia (puntos negros). (●) MPP y (◆) MEP

Defectos composicionales: En las Figura I-39a y I-39b se representan las evoluciones de las intensidades de fluorescencia y de fosforescencia con el contenido en etileno (% molar). Ambas reflejan un claro aumento de la concentración de cromóforos en el material al ir aumentando la concentración del co-monómero minoritario en la cadena, en la parte rica en propileno a partir del copolímero MEP0.6E43 y en la parte rica en etileno desde el homopolímero MPE244K.

Hay que tener en cuenta que los homopolímeros se han sintetizado usando diferentes condiciones de polimerización, sin embargo éstas han sido idénticas en el caso de los copolímeros (Tablas I-2 y I-3 pág. 21). En efecto, como puede observarse en la Tablas I-2 y I-5 (págs. 21 y 22), los polipropilenos y los polietilenos se han obtenido a diferentes temperaturas y en dos de los propilenos con un catalizador diferente.

Se observa que los dos polietilenos que muestran mayores intensidades de fluorescencia y de fosforescencia, han sido sintetizados a unas temperaturas mucho más altas (30 y 35 °C) que el MPE restante y los copolímeros, que lo han sido a -5 °C. De estos resultados se infiere que la formación de cromóforos se favorece al aumentar la temperatura de polimerización. Por tanto, parece razonable considerar las intensidades de fluorescencia y fosforescencia del MPE244K como referencias para las de los copolímeros.

En el caso de las muestras de polipropileno, la Figura I-39 muestra que tienen una intensidad de fotoluminiscencia superior a la de los MEP ricos en propileno. Puesto que la temperatura de homopolimerización (-10 °C) ha sido en este caso inferior a la de

la copolimerización (-5 °C), parece evidente que debe haber algún factor específico en la homopolimerización que favorece la formación de grupos cromóforos.

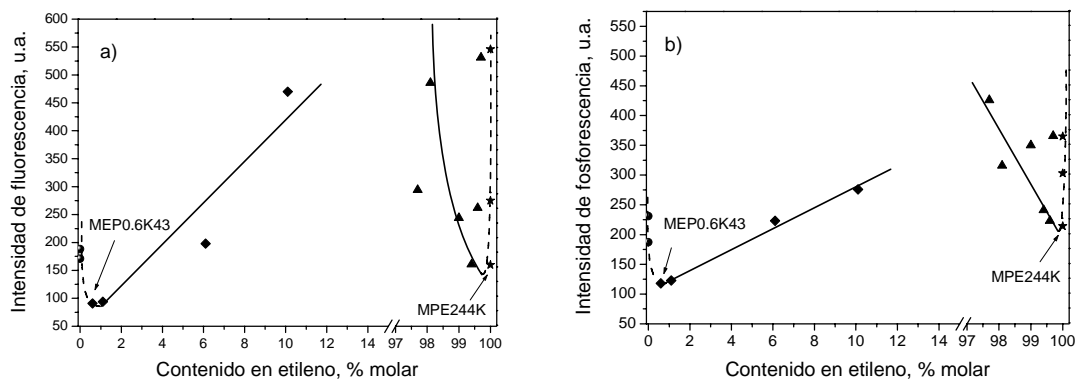


Figura I-39. a) Intensidades de fluorescencia y b) intensidades de fosforescencia en función del contenido en etileno para todas las muestras: (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Claramente existe una fuerte dependencia entre la concentración de cromóforos y la presencia en la cadena de pequeñas concentraciones de comonomero. En el extremo rico en polipropileno, se observa una dependencia prácticamente lineal de las intensidades de fluorescencia y fosforescencia con la concentración de etileno entre el 0.6 % y el 10.1 %. Por el lado de los polímeros ricos en etileno, el efecto es el mismo, con la excepción del copolímero MEP99.7 que muestra unas intensidades de fluorescencia y fosforescencia excepcionalmente altas.

Extremos de cadena: En la Figuras I-40a y I-40b se observan las relaciones entre la viscosidad intrínseca y las intensidades de fluorescencia y fosforescencia respectivamente. Estas representaciones reflejan el efecto del peso molecular, relacionado con la concentración de extremos de cadena de los polímeros, en la fotoluminiscencia. Hay que recordar que los mecanismos de terminación por transferencia, bien interna del hidrógeno o del metilo en posición β , o externa del monómero, dan lugar a la formación de extremos que contienen insaturaciones.

Como se observa de ambas representaciones, se obtiene una tendencia contraria a la que cabría esperar. Al ir aumentando la viscosidad intrínseca, disminuye la concentración de extremos de cadena y por lo tanto las intensidades de fluorescencia como de fosforescencia deberían disminuir, sin embargo se observa en conjunto lo contrario.

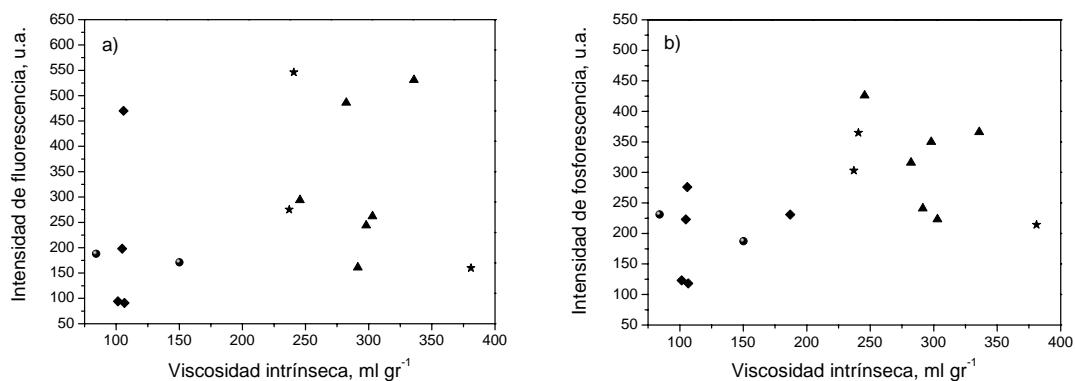


Figura I-40. Representación de la viscosidad intrínseca con respecto: a) la intensidad de fluorescencia y b) la intensidad de fosforescencia. (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Cristalinidad: La relación entre la cristalinidad y las intensidades de fluorescencia y de fosforescencia se muestran en la Figuras I-41a y I-41b respectivamente.

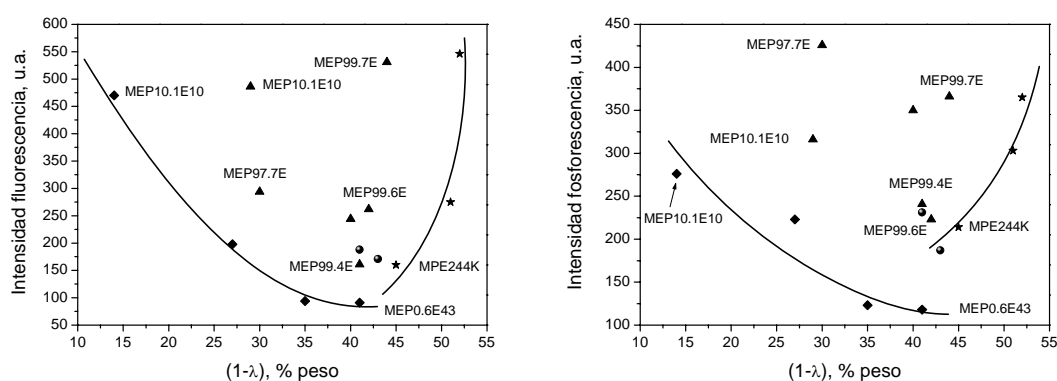


Figura I-41. Intensidades de a) fluorescencia y b) fosforescencia en función de las cristalinidades de los filmes utilizados para el análisis de la fotoluminiscencia. (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Mientras que para la familia de copolímeros ricos en propileno y para los dos polipropilenos aumentan las intensidades de fluorescencia y fosforescencia al ir disminuyendo la cristalinidad, para la familia de polietilenos ocurre lo contrario. En el caso de los copolímeros ricos en etileno, se observa una alta dispersión de los datos. Dado que el comportamiento de la familia de copolímeros ricos en etileno es muy heterogéneo, no es fácil saber si cada familia muestra un comportamiento distinto, o bien si el conjunto de todas ellas revela un comportamiento común que se caracteriza por una disminución de la concentración de cromóforos cuando aumenta la cristalinidad hasta aproximadamente el 40 % y, por el contrario, un aumento a partir del este valor.

De la representación de la cristalinidad en función del contenido en etileno de la Figura I-42, se puede observar como al ir introduciendo etileno en la cadena, va disminuyendo la cristalinidad en el lado rico en propileno. En la región rica en etileno se tiene la misma variación: al ir aumentando la concentración de comonómero en la cadena, va disminuyendo la cristalinidad.

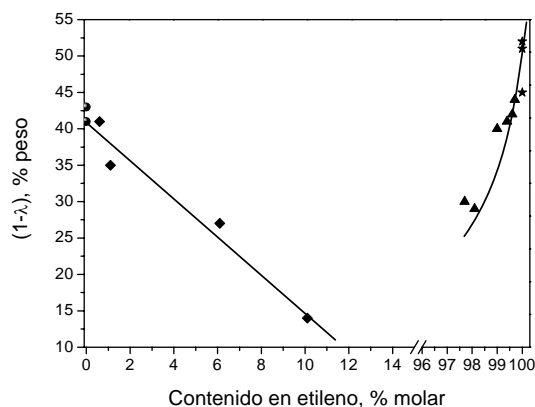


Figura I-42. Evolución de la cristalinidad en función del contenido en etileno para todas las familias de polímeros. (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Por supuesto también existe una relación entre la masa molar (o la viscosidad intrínseca) y el contenido en etileno así como con la cristalinidad, como puede observarse en las Figuras I-43a y I-43b. En la región rica en propileno, de pesos moleculares bajos, la introducción de pequeñas cantidades de etileno no trae consigo importantes variaciones del peso molecular; por el contrario, en la región rica en etileno, la adición de pequeñas cantidades de propileno trae consigo una importante disminución del peso molecular, como consecuencia del mecanismo de polimerización.

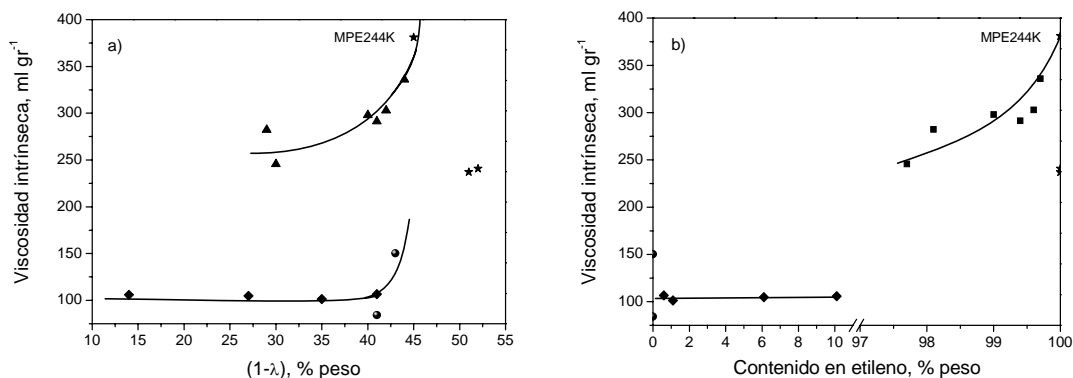
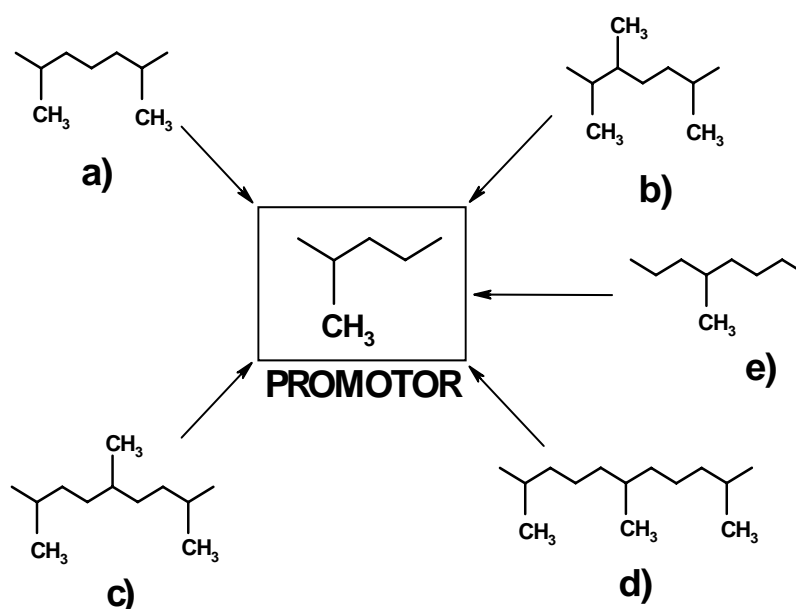


Figura I-43. Viscosidad intrínseca en función de: a) la cristalinidad (% peso) y b) el contenido en etileno (% peso). (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

5.4. Discusión

En resumen, se observa que al aumentar la concentración de comonómero (etileno en la parte rica en propileno y propileno en la rica en etileno), aumenta la concentración de cromóforos en el polímero, con la salvedad del copolímero MEP99.7E (Figura I-39). Sin descartar una influencia de los aspectos derivados de la morfología semicristalina (contenido y distribución de los cristales y proporción y naturaleza de la interfase) resulta evidente que la inserción de un co-monómero juega un papel fundamental en el aumento de la intensidad de fotoluminiscencia que presentan estos materiales. La inserción del comonómero minoritario supone, tanto para el polipropileno como para el polietileno, la formación de la secuencia PE (Esquema I-6) que es la que, de alguna manera, favorecería la formación de los grupos cromóforos.



Esquema I-6. Especie química promotora PE de la formación de cromóforos en MPP y MEP. a) Secuencia PPEP inserción de etileno, b) secuencia PPP con inserción de propileno 2,1-regiodefecto, c) secuencia PPEP con inserción 2,1 de propileno y de etileno, d) secuencia alternante de etileno PEPEP y e) secuencia EPEE inserción de propileno

Para el caso de los copolímeros, en los que se han introducido *ex profeso* este tipo de defectos, se observa, como ya se indicó al principio de este apartado de fotoluminiscencia, que las especies luminiscentes en todos los polímeros y copolímeros estudiados era la misma. Esto significa que posiblemente una parte importante de defectos cromóforos en el polipropileno se generen en las inserciones cabeza-cola, unidades PPEP u otros defectos que sean equivalentes a un defecto en composición, como es el caso de las inserciones 2,1 (Esquema I-6). En el caso del polietileno, serán las ramificaciones las que den estructuras similares. Esta sencilla interpretación

explicaría el porqué el espectro de fotoluminiscencia de polipropilenos y polietilenos es en su forma idéntico.

La comprobación de esta hipótesis es muy difícil ya que se requeriría controlar las condiciones en las que las estructuras lábiles, que contienen una secuencia como la del Esquema I-6, se transforman en defectos cromóforos durante la síntesis de estos materiales. Es por ello que la metodología de trabajo empleada en este caso es tan importante. De manera directa se comprueba que la introducción de estructuras como la del Esquema I-6 da lugar a un aumento significativo del número de cromóforos, independientemente de que el entorno químico sea polietileno o polipropileno. La estructura precursora aparece con la inserción de etileno como defecto (estructura a), la inserción 2,1 de propileno (regiodefecto) (estructura b), la inserción de etileno asociada a la inserción 2,1 de propileno (estructura c), la inserción alternante de etileno (estructura d) y la inserción de propileno como defecto (estructura e). La Figura I-44 muestra la variación de intensidad de fosforescencia con la concentración de unidades lábiles en los copolímeros, entendiendo por unidades lábiles el conjunto de las estructuras a, b, c, d y e del Esquema I-6. Parece que la probabilidad de que en un entorno de polietileno la unidad lábil se transforme en un cromóforo es muy superior a la probabilidad de que esto ocurra en un polipropileno, lo que está de acuerdo con los mayores valores de fosforescencia en el homopolímero polietileno en comparación con el polipropileno.

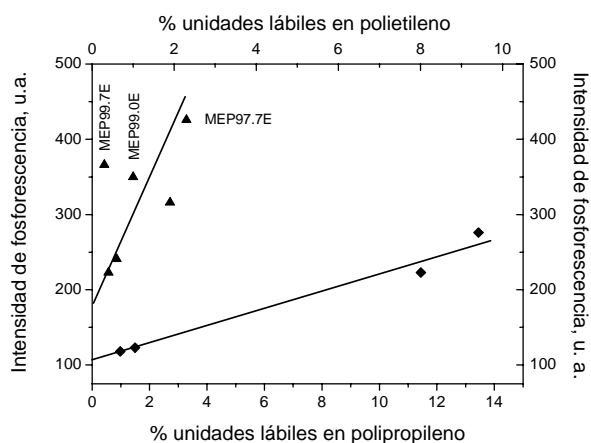


Figura I-44. Variación de intensidades de fosforescencia respecto al % de unidades lábiles en los MEP ricos en propileno (◆) y ricos en etileno (▲)

En este contexto, habría que suponer que por alguna razón en la polimerización de MEP99.7E, se formó una concentración anormalmente alta de estructuras lábiles, que eventualmente evolucionaron parcialmente hacia defectos cromóforos.

5.5. Conclusiones

1. La naturaleza de los cromóforos es idéntica en cualquiera de las tres familias de polímeros.
2. La concentración de grupos cromóforos es proporcional al contenido en secuencias propileno-etileno, con una constante de proporcionalidad mayor para los MEP ricos en etileno que para los MEP ricos en propileno.
3. La secuencia propileno-etileno parece jugar un papel de precursora de los grupos cromóforos.

6. Estabilidad Química: Degradación termo-oxidativa y degradación por plasmas fríos

La degradación de los materiales polímeros reduce el tiempo de vida media en servicio para todas sus aplicaciones. Es un proceso atractivo en aplicaciones especiales como biomédicas, higiénicas y en materiales de embalaje¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ pero, en la mayoría de los casos, el proceso de degradación es un proceso indeseable¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. Para mejorar y aumentar la durabilidad de los polímeros, hace falta un mejor entendimiento de los mecanismos responsables. Éstos pueden ser muy complejos ya que pueden estar involucrados un gran número de procesos químicos y físicos. Así, los polímeros con aplicaciones en ambientes exteriores pueden estar expuestos a la luz UV, a elevadas temperaturas, a un alto estrés mecánico y a ataques químicos de diferentes agentes ambientales, que provocan degradaciones de tipo oxidativo, térmico, fotoquímico o mecánico, bien de manera independiente o sinérgicamente.

La comprensión de los mecanismos de degradación requiere conocer el papel que desempeñan cada uno de los niveles considerados en la estructura de los materiales polímeros en la respuesta a los agentes de agresión. Aspectos tales como la composición química, la conformación de las cadenas y la morfología semicristalina determinan el grado de interacción, por ejemplo con la luz, el oxígeno o con aditivos estabilizantes.

El objetivo de este capítulo es precisamente el estudio de la influencia que tiene la morfología y la estructura del polímero en el mecanismo de la degradación termo-oxidativa y la provocada mediante ataques con plasmas fríos en poliolefinas de propileno y etileno. El trabajo se ha restringido al análisis de los estados de degradación inicial, ya que son los que están directamente relacionados con la pérdida de propiedades en el material. En ambos casos, se ha hecho especial hincapié en la correlación que existe entre la respuesta del material al calor y al plasma y la movilidad de las cadenas.

¹⁰⁴ A. C. Albertsson, S. J. Huang. "Degradable Polymers, Recycling and Plastics Waste Management", Marcel Dekker Inc., New York, (1995).

¹⁰⁵ M. Hakkarinen PhD thesis. "Degradation Products and Mechanisms in Hydrolysable and Oxidizable Environmentally Adaptable Polymers", Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (1996).

¹⁰⁶ R. Palmgren PhD thesis. "Degradable Elastomers", Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (1997).

¹⁰⁷ G. Scott. "Atmospheric Oxidation and Antioxidants", Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1965.

¹⁰⁸ J. R. White y A. Turnbull, *J. Mater. Sci.*, **29**, 584 (1994).

¹⁰⁹ R. L. Clough, N. C. Billingham, y K.T. Gillen, (Eds.) "Polymer Durability", ASC Adv. Chem. Ser., (1996).

Las técnicas utilizadas en el estudio de la estabilidad termo-oxidativa han sido, la del análisis de la quimioluminiscencia (CL) emitida durante el proceso de termo-oxidación y la del análisis de la luminiscencia emitida después de tratamientos con plasmas fríos (PIL). Ambas técnicas se han empleado con aparatos diseñados y fabricados dentro de los grupos de investigación donde se realizaron los estudios de degradación. Las medidas de degradación termo-oxidativa se realizaron en el Instituto de Polímeros de la Academia de Ciencias Eslovaca (SAV), en Bratislava (Eslovaquia). Las medidas de degradación con plasmas fríos se realizaron en el Laboratoire de Plasma et Conversion d'Énergie de la Universidad Paul Sabatier (CNRS) de Toulouse (Francia).

6.1. Degradación Termo-Oxidativa

6.1.1. Introducción

Dentro de todos los mecanismos de degradación, el de la degradación oxidativa es uno de los más importantes. La primera referencia que encontramos de la degradación oxidativa en polímeros se la debemos a Hoffman en 1861¹¹⁰. Hoffman encontró que en el proceso de pérdidas de propiedades del caucho natural estaba involucrada la absorción de oxígeno. Desde entonces, la degradación oxidativa ha sido extensamente estudiada y ha formado parte en un gran número de capítulos en multitud de libros de texto^{107,109,111-115}.

El efecto combinado entre temperatura y oxígeno en polímeros conduce a una forma de degradación en la que se produce emisión de luz (quimioluminiscencia). Hoy en día, se sabe que esta emisión procede de la desexcitación radiativa de carbonilos formados en estados electrónicamente excitados como consecuencia de la oxidación. Dado que estos carbonilos se forman en estado triplete y que el estado fundamental es singlete, esta emisión es fosforescencia.

¹¹⁰ A. W. Hoffman. *J. Chem. Soc.*, **13**, 87 (1861).

¹¹¹ L. Reich, S. S. Stivala. *"Autooxidation of Hydrocarbons and Polyolefins"*, Dekker, New York 1969.

¹¹² B. Rånby, J. F. Rabek. *"Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers"*, John Wiley & Sons, London (1975).

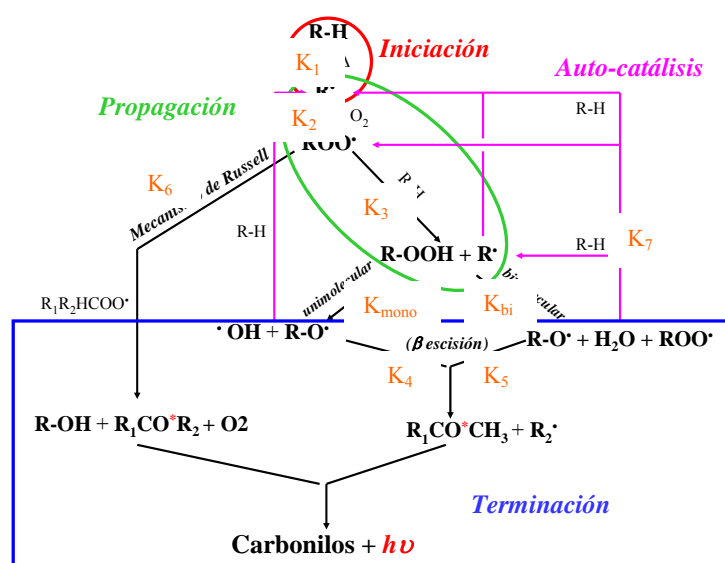
¹¹³ H. H. G. Jellinek. *"Aspects of Degradation and Stabilisation of Polymers"*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1978).

¹¹⁴ N. S. Allen. *"Degradation and Stabilisation of Polyolefins"*, Applied Science Publishers Ltd., London and New York (1983).

¹¹⁵ G. Scott en *"Atmospheric Oxidation and Antioxidants"*, Ed. Scott, G., Vol. I, capítulo 1, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1993).

La degradación oxidativa quimioluminiscente es un proceso que se ha estudiado tanto en hidrocarburos de bajo peso molecular como en polímeros¹¹⁶⁻¹¹⁸. Aunque el mecanismo de oxidación es más complejo en los polímeros, debido a que en su mayoría son sólidos semicristalinos, la descripción cinética del proceso en estos materiales se ha realizado tradicionalmente en base al esquema clásico de Bolland-Gee, que se aplica a la oxidación en un medio líquido homogéneo. El Esquema I-7, muestra en esencia los procesos de iniciación, propagación y terminación de los radicales libres propuestos por Bolland-Gee y que conducen a la formación de especies oxidadas, entre las cuales, los carbonilos son los productos finales responsables de la luminiscencia que se detecta.

La iniciación es el proceso que genera los primeros radicales libres. En el caso de la termo-oxidación, el calor aporta la energía necesaria para producir la rotura homolítica de algunos enlaces C-H o bien para descomponer los hidroperóxidos presentes en las cadenas del material virgen. En ausencia de especies inhibitoras, los radicales alquilo reaccionan rápidamente con el oxígeno, la reacción se propaga de manera auto-catalítica a través de los hidroperóxidos, cuya descomposición unimolecular o bimolecular alimenta el proceso con nuevos radicales alquilo y alcoxilo.



Esquema I-7. Esquema clásico de las etapas involucradas en el proceso de oxidación de poliolefinas

Los carbonilos que se forman como productos finales, lo hacen en su estado excitado y disipan su energía a través de numerosas colisiones, sin embargo la desactivación transcurre también de forma radiativa con la formación de un fotón, con

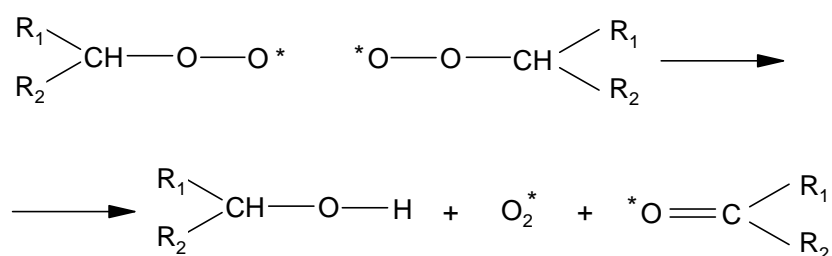
¹¹⁶ J. L. Bolland. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **3**, 1 (1949).

¹¹⁷ J. L. Bolland. G. Gee, *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 236 (1946).

¹¹⁸ L. Bateman. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **8**, 147 (1954).

energía $h\nu$, por cada millón o incluso billón de procesos de desactivación. Este proceso es el que se conoce como quimioluminiscencia.

Muchos han sido los mecanismos propuestos, a partir de los estudios de CL, como responsables de la formación de carbonilos excitados^{111,119-122} pero el mecanismo más extensamente aceptado ha sido el enunciado por Russell (Esquema I-8). Éste consiste en la descomposición bimolecular de radicales alcoxilo con un calor de reacción (460 kJ/mol) netamente superior a la energía mínima necesaria para excitar a un cromóforo que emita entre 400 y 420 nm (290-300 kJ/mol). En consecuencia, se asume que la intensidad de luz emitida, I_{CL} , es proporcional a la velocidad de terminación de los radicales peroxilo, $I_{CL} \approx k_6 [RO_2^\bullet]^2$. Puesto que, en el estado estacionario se cumple que la velocidades de iniciación y de terminación son iguales, esto es se cumple que $r_i = k_6 [RO_2^\bullet]^2$, se admite que la I_{CL} es proporcional a la velocidad de oxidación del material ($I_{CL} = \phi r_i$). El factor Φ representa la probabilidad de que en la reacción de terminación se emita un cuanto de luz desde un producto oxidado excitado. Este rendimiento cuántico de emisión posee típicamente el valor de 10^{-9} , pero no es necesariamente un valor constante durante toda la medida.



Esquema de Russel: ΔH : 440kJ/mol

Esquema I-8. Mecanismo de desactivación de los radicales peroxilo descrito por Russell

En el caso particular del polipropileno, el Esquema I-8 difícilmente podría justificar la gran intensidad de CL observada en esta poliolefina, ya que la mayoría de los radicales RO_2^\bullet serían terciarios y no podrían evolucionar bimolecularmente. Sin embargo, las investigaciones de Mayo^{123,124} han demostrado como las reacciones de

¹¹⁹ G. A. George en "Luminescence Techniques in Solid State Polymer Research", Capítulo 3, Ed. Zlatkevich, L., Marcel Dekker Inc., New York (1989).

¹²⁰ L. Zlatkevich. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1691 (1985).

¹²¹ E. M. Y. Quinga, G. D. Mendenhall. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6520 (1983).

¹²² L. Audouin-Jirackova, J. Verdu. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **25**, 1205 (1987).

¹²³ E. Niki, C. Decker, F. R. Mayo. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2813 (1973).

¹²⁴ F. R. Mayo. *Macromolecules*, **11**, 942 (1978).

terminación en la oxidación del polipropileno generan radicales peroxilo que se escinden para producir peróxidos primarios o secundarios.

Ashby¹²⁵ observó la posibilidad de usar la quimioluminiscencia como una herramienta para analizar la estabilidad de los polímeros y estudiar el efecto de la concentración de oxígeno y de los antioxidantes. Unos años más tarde, Schard y Russell¹²⁶ continuaron estos estudios preliminares e hicieron propuestas acerca del origen de las especies emitidas. El desarrollo de fotomultiplicadores de alta sensibilidad y una mejora en el entendimiento del fenómeno han hecho posible usar las medidas de CL como un método válido para establecer los grados de degradación y el estudio de los mecanismos de degradación involucrados. En la actualidad, esta técnica es capaz de registrar nano- o picomoles de un compuesto luminiscente formado durante la oxidación de un polímero. Esta extrema sensibilidad permite detectar con precisión el tiempo de inducción en la cinética de termo-oxidación de nuestros polímeros, incluso a temperaturas muy por debajo del punto de fusión.

En el caso de los polímeros, en particular de las poliolefinas, la solubilidad del oxígeno es muy similar a la que se observa en los hidrocarburos, sin embargo, su difusión se ve muy reducida debido a su naturaleza sólida, lo que provoca que la oxidación sea heterogénea a nivel macroscópico. Además, los polímeros semicristalinos, como es el caso de las poliolefinas, son materiales con dos fases no homogéneas. El fuerte empaquetamiento de las lamelas del cristal en estos polímeros hace que sean impermeables al oxígeno, por lo que tanto las moléculas de oxígeno como otras moléculas de bajo peso molecular quedan concentradas en la región amorfa entre los cristales o en la interfase cristalina del polímero, que también contienen los grupos anómalos excluidos de la lamela cristalina, por ejemplo instauraciones, carbonilos e hidropéroxidos. La oxidación está por lo tanto limitada, a nivel microscópico, a las regiones amorfas y a las superficies de los cristales^{127,128}.

De la curva de CL emitida por el polipropileno isotáctico a lo largo de la degradación isoterma que se representa en la Figura I-45, se pueden identificar tres periodos diferentes según avanza el proceso de degradación del material: I) *periodo de inducción*, donde se encuentran concentraciones bajas de hidropéroxidos en los estados

¹²⁵ G. E. Ashby. *J. Polym. Sci.*, **50**, 99 (1961).

¹²⁶ M. P. Schard, C. A. Russell. *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 985 (1964).

¹²⁷ A. L. Buchachenko. *J. Polym. Sci., Symp.*, **57**, 299 (1976).

¹²⁸ N. C. Billingham, P. D. Calvert en "*Degradation and Stabilisation of Polyolefines*", Ed. Allen, N.S., Applied Science Publishers Ltd, London and New York 1983.

iniciales de degradación, II) *periodo de auto-aceleración*, donde ocurre la propagación de la reacción de degradación y donde se produce la extensión de la zona degradada. La extrapolación a $I_{CL}=0$ del ajuste lineal de $I_{CL}=f(t)$ en este periodo, permite obtener el tiempo de inducción (OIT). III) *Etapa final*, que puede ser un máximo o un *plateau* y se corresponde con la extensión de la oxidación a todo el material.

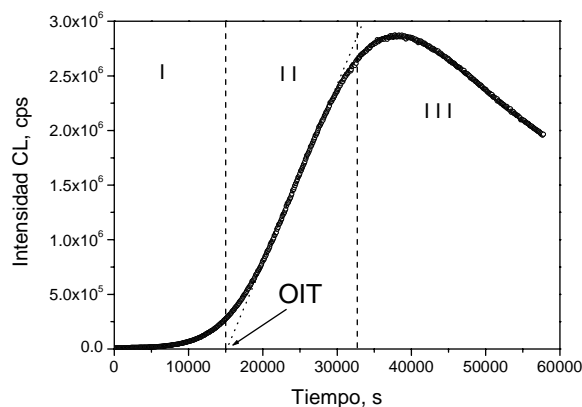


Figura I-45. Curva isoterma de quimioluminiscencia registrada para el M80K41 a 110 °C bajo un flujo de oxígeno de 3.0 l·h⁻¹

En esta memoria se analizan los OIT de las cinéticas de termo-oxidación isoterma de nuestras poliolefinas en estado sólido (Figura I-45). Este parámetro se utiliza como criterio para evaluar la estabilidad desde el punto de vista de una aplicación práctica. De hecho, si la oxidación supera este periodo, se produce una extensión de la degradación a través de la masa de la poliolefina^{129,130} y una caída drástica de las propiedades del material. El tiempo de inducción corresponde al tiempo que tardan en aparecer los procesos de descomposición bimolecular de hidroperóxidos^{131,132} por tanto, el estudio se ha limitado a estados de degradación incipientes, relacionados en gran parte con procesos de descomposición unimolecular de hidroperóxidos, caracterizados por un confinamiento de los radicales que se forman en un volumen próximo, sin gran probabilidad de difusión a otras zonas del material¹³³.

El objetivo del presente estudio es aclarar el papel relativo que tienen los distintos niveles estructurales: microestructura (estereoquímica y composicional) y morfología semicristalina (contenido y fracción de la cristalinidad), en la degradación

¹²⁹ P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, G. Teyssedre, F. Massines, C. Laurent. *Polym. Int.*, **46**, 33 (1998).

¹³⁰ P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, G. Teyssedre, F. Massines, C. Laurent. *Polym. Degrad.Stab.*, **65**, 113 (1999).

¹³¹ J. W. Tamblyn, G. C. Newland. *J Appl Polym Sci*, **9**, 2251 (1965).

¹³² H. J. Oswald, E.Turi. *Polym Eng Sci.*, **5**, 152 (1965).

¹³³ R. F. Vasilev. *Makrom. Chem.*, **126**, 231 (1969).

termo-oxidativa de los polímeros. Para ello se estudian los OIT de polímeros con morfologías semicristalinas típicas de iPP (polipropilenos y copolímeros etileno-propileno de baja conversión de etileno). Se pretende estudiar por una parte, si existe un efecto desestabilizador de la interrupción de la isotacticidad, independiente de la naturaleza de esta, como ya se ha puesto de manifiesto en anteriores trabajos y, por otra, estudiar cómo los cambios producidos en la estructura de la interfase (intensidades en la dinámica local), controlan las variaciones del OIT en la degradación del iPP en estado sólido.

6.1.2 Experimental (CL)

Las medidas de CL se llevaron a cabo en el Polymer Institute de Bratislava, Eslovaquia, (www.polymer.sav.sk) utilizando un Lumipol 2[®] que viene detallado en el apartado 2.10 del Apéndice (pág. 240). Para realizar las medidas CL se han pesado aproximadamente 2.8 mg de polímero en estado polvo, dentro de una cápsula de aluminio de 40 μL , idéntica a las utilizadas para medidas calorimétricas, que ha sido colocada en el interior del horno antes del inicio de la medida. En todas las medidas se utiliza un flujo de oxígeno de $3.0 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ controlado por un regulador de flujo Low AP Flor de la marca Bronkhorst High-Tech desde la bala de gas principal.

Una vez regulado el flujo de oxígeno y controlada la temperatura de la medida, se introduce la cápsula con el polímero con la ayuda de unas pinzas metálicas y se sube el horno hasta cerrarlo completamente. Justo al cerrar el horno, se abre el obturador y desde el ordenador, se acciona la alta tensión y comienza el registro de la luz desde el fotomultiplicador.

Para el estudio de la evolución de la emisión CL durante la termo-oxidación y el cálculo de las OIT de las muestras recogidas en esta Memoria se han realizado medidas isotermas en estado sólido y en fundido, desde $90 \text{ }^\circ\text{C}$ a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Dependiendo del tipo y duración de la medida y de la cinética de degradación, se han variado los tiempos de adquisición de datos desde 1 punto cada 10 s ó 60 s. Previamente a las medidas isotermas, se han realizado medidas dinámicas en el tiempo, programando rampas de temperatura desde $40 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $180 \text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $2.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez alcanzada la temperatura máxima la medida se mantiene isoterma durante un periodo determinado. Estas medidas previas se han realizado para estimar el

tiempo de duración de las medidas isoterma y así programar adecuadamente las experiencias.

Las curvas CL se han registrado a lo largo del periodo de inducción y del estado de autoaceleración, y paradas una vez que se ha superado el máximo de intensidad. La cinética obtenida se ha normalizado a una masa de 3 mg. El cálculo de los OIT se realiza extrapolando la línea que ajusta al periodo de autoaceleración hasta la intersección con el eje x. El valor obtenido del corte con el eje es el tiempo de inducción buscado.

En este trabajo se analiza exclusivamente la intensidad total de quimioluminiscencia emitida por las poliolefinas durante su calentamiento en atmósfera de oxígeno, sin selección alguna en el espectro de frecuencias. La longitud de onda de emisión de los carbonilos excitados en su estado triplete está situada en el intervalo 410-420 nm mientras que, la del oxígeno excitado en su estado singlete aparece a 634 nm (emisión bimolecular) y a 1270 nm (emisión unimolecular). Aunque existe la posibilidad de formación del oxígeno excitado singlete, se ha comprobado que los grupos cromóforos asociados a carbonilo son los principales emisores de luz^{119,134,135}. En el caso concreto de las poliolefinas, los trabajos anteriores de nuestro grupo sobre el análisis espectral de la CL emitida durante la termo-oxidación confirman este hecho.

6.1.3 Análisis de las curvas CL

Como se ha indicado al inicio de este capítulo, se han estudiado las estabilidades de varias familias de poliolefinas frente a la degradación termo-oxidativa. Se han medido los OIT de polipropilenos isotácticos metalocénicos (MPP), copolímeros etileno-propileno ricos en propileno y ricos en etileno (MEP) y polietilenos metalocénicos (MPE). En las Tablas I-24, I-25 y I-26 aparecen los OIT obtenidos del ajuste de las curvas CL realizadas entre 90 °C y 150 °C para los polímeros medidos de cada familia.

Las curvas características de CL que se registran durante la oxidación para todas las familias, tienen diferentes formas dependiendo de la temperatura a la que se registra el experimento.

Los valores que aparecen marcados con un asterisco (*) en las siguientes tablas son valores de OIT que se han obtenido de experiencias en estado fundido ($T_{deg} > T_f$).

¹³⁴ L. Matisová-Rychlá, Z. Fodor, J. Rychly, M. Iring. *Polym. Deg. Stab.*, **3**, 371, (1980).

¹³⁵ G. D. Mendenhall, R. A. Nathan, M. A. Golub en "Applications of Polymer Spectroscopy", capítulo 8, Ed. Brame, E.G., Academic Press, New York (1978).

Tabla I-24. Tiempos de inducción (OIT) calculados de las experiencias isotermas para la familia de MPP

Muestra	Tiempo de Inducción (OIT), s					
	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
M182K131	88177	42286	16068	7230	3271	1181
M145K78	-	-	15266	6051	3072	-
M125K22	73926	42462	8005	3550	1604	732
M88K31	48507	18696	7126	2931	1900	-
M80K41	81498	36474	15108	6466	2566	622
M65K21	49459	22218	8839	3956	1713	-

Tabla I-25. Tiempos de inducción (OIT) calculados de las experiencias isotermas para las familias de MEP.

Muestra	Tiempo de Inducción (OIT), s						
	90 °C	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C	150 °C
MEP0.6E43	64435	34675	13177	3920	2023	671*	-
MEP1.1E28	92650	32460	12192	5256	1871	646*	-
MEP6.1E13	-	-	14502	6420	1306	-	303*
MEP3.3E19	-	-	11536	4998	1731	-	266*
MEP5.1E14	-	-	11872	4830	1630	-	363*
MEP11.1E9	-	-	3345*	1364*	893*	-	97*
MEP6.1E12	79055	22657	6828*	2461*	1387*	633*	-
MEP10.1E10	-	-	7001*	2943*	1150*	-	255*
MEP11.8E9	-	-	5179*	1351*	1089*	-	239*
MEP23.3E4	-	-	-	7251	-	-	-
MEP99.0E	-	-	-	43827	16225*	11590*	-
MEP99.4E	-	-	151677	-	10961*	11864*	-
MEP99.6E	-	-	116398	-	16928*	-	-
MEP99.7E	-	-	-	43175	34801*	-	-
MEP98.1E	-	-	-	-	20773*	-	-
MEP91.2E	-	206089	112962	55316*	-	5014*	-
MEP97.7E	-	415454	123114	53303*	16928*	-	-

Tabla I-26. Tiempos de inducción (OIT) calculados de las experiencias isotermas para las familias de MPE.

Muestra	Tiempo de Inducción (OIT), s					
	90 °C	100 °C	110 °C	12 °C	130 °C	140 °C
MPE244K	-	-	-	36472	21506*	12687*
MPE192K	-	-	-	33142	-	-
MPE135K	-	-	-	52362	15808	-

En la Figura I-46 se muestran las curvas de CL isoterma para el M88K31 a diferentes temperaturas. Se observa que, según se incrementa la temperatura de la oxidación, aumenta la pendiente en el periodo de autoaceleración, el tiempo de inducción se hace más corto y se obtienen máximos de intensidad CL con valores más altos. Todas estas observaciones muestran que cuanto más alta es la temperatura de oxidación, mayor es la concentración de hidroperóxidos que se forma y más rápida es su descomposición.

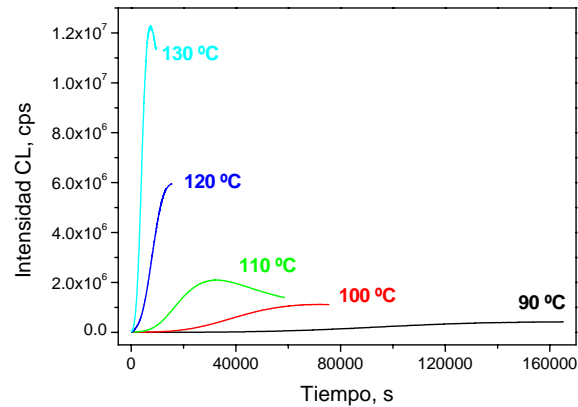


Figura I-46. Isotermas CL registradas para el M88K31 a diferentes temperaturas de oxidación

En la Figura I-47 se muestra el efecto de la masa molar en la termo-oxidación. Se puede observar como polipropilenos con distintas tacticidades y cristalinidades muestran mayores tiempos de inducción al aumentar el peso molecular promedio viscoso (M_v). También se observa una reducción del máximo de intensidad CL según se aumenta el valor de la masa molar. Parece claro entonces que los polímeros con promedios viscosos más altos son más estables que aquellos que presentan menores valores de la masa molar.

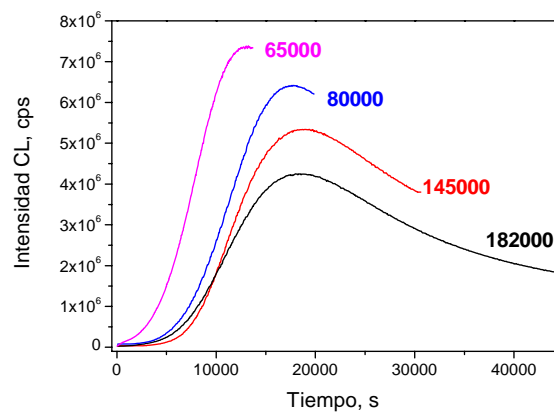


Figura I-47. Isotermas CL registradas a $T=120$ °C para polipropilenos con diferentes M_v . (—) M182K131, (—) M145K78, (—) M80K41 y (—) M65K21

En la Figura I-48 se observan las diferencias más significativas entre las curvas de las cuatro familias de polímeros estudiados. La primera observación importante es que los polímeros ricos en etileno presentan menores intensidades CL que los polímeros ricos en propileno, de manera general. La segunda observación es que los valores de los OIT de los polímeros ricos en etileno son mucho más altos que en el caso de los polímeros ricos en propileno (hasta 20 veces superiores).

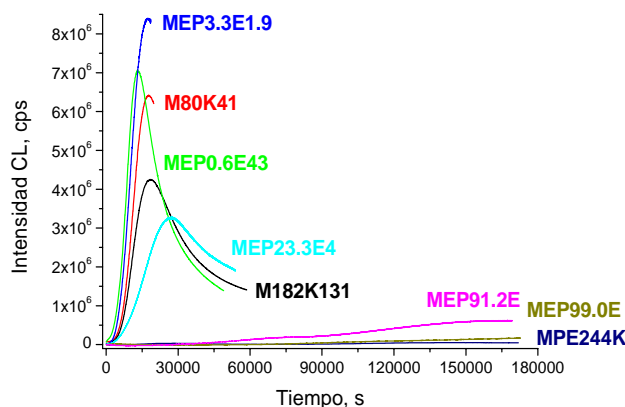


Figura I-48. Curvas CL registradas a la temperatura de 120 °C para muestras seleccionadas de cada familia de polímeros estudiada

Una observación adicional importante es que las curvas cinéticas isotermas de los polímeros ricos en etileno aparecen como una doble sigmoideal a diferencia de las curvas de los polipropilenos que muestran una curva sigmoideal sencilla. Rychlý¹³⁶ y Jacobson^{137,138} han publicado distintos trabajos donde se discute esta particular forma de las curvas CL que aparecen durante la oxidación del PE. En la Figura I-49 aparecen las curvas con forma de doble sigmoideal correspondientes a la degradación del copolímero MEP99.0E (99 % molar en etileno) a dos temperaturas superiores al punto de fusión. Cuanto menor es la temperatura de oxidación puede apreciarse mejor la separación de las dos componentes.

Una última característica de los polietilenos y copolímeros ricos en etileno es que, sus cinéticas isotermas CL presentan un pequeño pico a tiempos muy cortos de oxidación, previos a la autoaceleración, que indica la existencia de hidroperóxidos en el material virgen. Según los estudios presentados por Jacobson^{137,138} tanto una como otra sigmoideal pueden llegar a desaparecer completamente si se trabaja a la temperatura adecuada. La primera sigmoideal se asocia al crecimiento de los hidroperóxidos en la

¹³⁶ R. Broska, J. Rychlý. *Polym. Degrad. Stab.*, **72**, 271 (2001).

¹³⁷ K. Jacobson. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2126 (2006).

¹³⁸ K. Jacobson. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2133 (2006).

muestra durante la oxidación y la segunda sigmoidal a la acumulación de carbonilos generados en el tiempo. Actualmente no existe todavía una conclusión definitiva sobre el origen de la naturaleza doble de la cinética de termo-oxidación en el PE. En cualquier caso, para nuestro propósito, se ha considerado como OIT en estas muestras el obtenido, según el criterio anteriormente comentado, a partir de la primera etapa del periodo de autoaceleración.

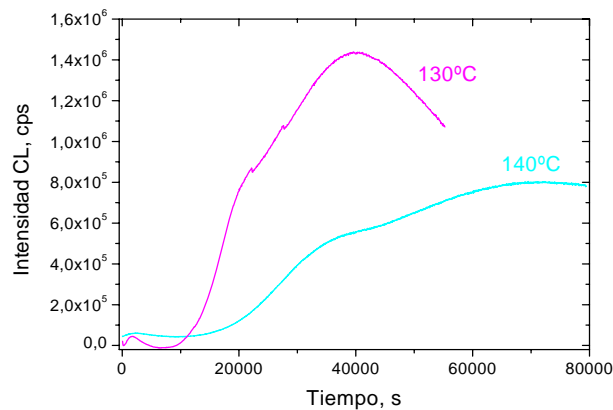


Figura I-49. Isotermas CL registradas para el copolímero MEP99.0E a diferentes temperaturas

Las curvas CL de los polímeros ricos en etileno se muestran bastante sensibles a los cambios composicionales. En la Figura I-50 se muestran las curvas para diferentes polímeros con distintas concentraciones de etileno. Al ir aumentando la concentración de propileno en la cadena polimérica, aumenta de manera significativa el máximo de la intensidad CL registrada y la sigmoidal que aparece a menor tiempo aparece cada vez más resuelta.

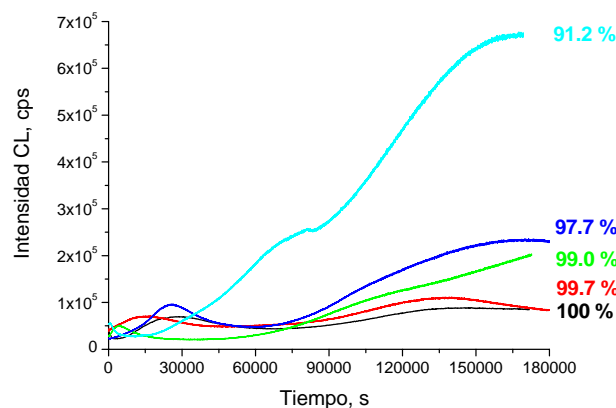


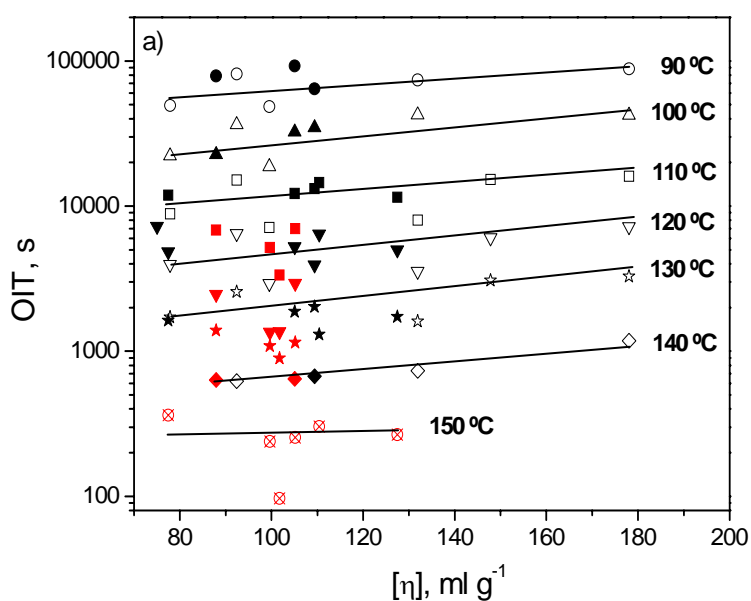
Figura I-50. Isotermas CL registradas a 130 °C para algunos de los polímeros ricos en etileno: (—) MPE244K, (—) MEP99.7E, (—) MEP99.0E, (—) MEP97.7E, (—) MEP91.2E

Todas las variaciones comentadas en las cinéticas CL de termo-oxidación, en particular en el valor del OIT, deben estar relacionadas con las características del polímero en su estado sólido. En concreto, con la masa molar y la microestructura configuracional y composicional, en el nivel de las estructuras primaria y secundaria de las cadenas, y también con el contenido y distribución de la fase cristalina, dentro del nivel terciario. En este apartado se estudia la importancia relativa de cada uno de estos factores. Se han considerado sólo los valores de OIT obtenidos a temperaturas de degradación inferiores a la temperatura de fusión (T_f) en cada caso. Los valores de experiencias por encima de la T_f aparecen en color rojo en las Tablas I-23,24 y 25 y en las Figuras que muestran los resultados.

6.1.4 Resultados y Discusión

Los OIT obtenidos de las diferentes muestras, se han relacionado con diferentes parámetros para aclarar el origen de su evolución:

Influencia de la Masa Molar: En las Figuras I-51a y I-51b aparecen representadas las evoluciones de los OIT con la viscosidad intrínseca (tomado como dato representativo de la masa molar), para todas las familias de polímeros.



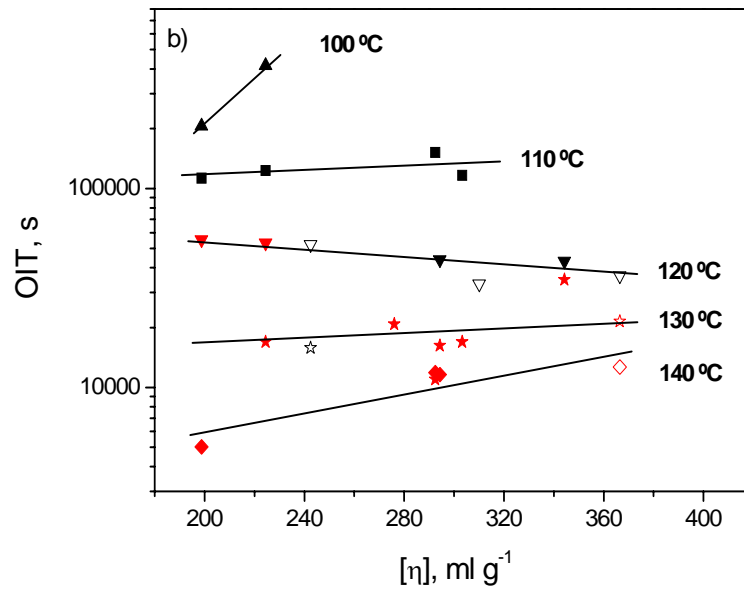


Figura I-51. Evolución de los OIT con la viscosidad intrínseca para: a) MPP (símbolos blancos) y MEP ricos en propileno (símbolos negros). b) MPE (símbolos blancos) y MEP ricos en etileno (símbolos negros). (●,○) 90 °C; (▲,△) 100 °C; (■,□) 110 °C; (▼,▽) 120 °C; (★,☆) 130 °C; (◆,◇) 140 °C; (⊗) 150 °C. Para experiencias donde la $T_{deg} > T_f$ los puntos aparecen en color rojo.

En la Figura I-51a aparecen los datos referidos a los MPP y MEP ricos en propileno en el intervalo de temperaturas de 90 °C a 150 °C. Se observa que el valor del OIT crece de manera suave desde los valores más bajos de viscosidad hasta los más altos pesos moleculares. Esta tendencia parece ser general a las dos familias de poliolefinas y para todas las temperaturas de degradación, aunque algunos valores del OIT se desvían apreciablemente de la tendencia media, especialmente los de algunos MEP a 110 °C, 120 °C y 130 °C (puntos en color rojo). En estos casos, la temperatura de degradación es superior al punto de fusión y las muestras se encuentran en estado fundido. Parece razonable pensar que tanto la disminución de las interacciones intercadena como la mayor accesibilidad del O_2 , favorecen la formación de radicales libres y su transformación en hidroperóxidos. A partir de 140 °C, se puede trazar una evolución que ajusta los OIT de muestras MPP y MEP. A estas temperaturas las muestras están fundidas o a punto de fundir y se hace más evidente la influencia del peso molecular.

La primera observación es que, a igualdad de temperatura, los OIT son *grosso modo* unas diez veces mayores que los obtenidos para las muestras MPP y MEP ricos en propileno. En segundo lugar, se observa la misma progresión creciente de los OIT al aumentar la masa molar, cuando las muestras se encuentran en estado sólido, esto es a

100 °C y 110 °C, y también en las temperaturas más altas, donde todas o casi todas las muestras están fundidas. No ocurre lo mismo a 120 °C donde se observa una disminución del OIT con el aumento del peso molecular. La razón de esta evolución es que los OIT corresponden a muestras en estado fundido y en estado sólido, por lo que no se aprecia una influencia clara del peso molecular.

La Figura I-51 muestra la correlación esperada entre el valor del OIT y la masa molar, si se acepta la influencia negativa que tienen los extremos de cadena en la estabilidad de cualquiera de las poliolefinas estudiadas. Efectivamente, resultados anteriores de nuestro grupo de investigación han revelado una influencia de la masa molar sobre la estabilidad de muestras MPP con una viscosidad inferior a $45 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ ³⁶⁻³⁹. Por el contrario, como cabe esperar, la influencia no parece tan importante para las muestras con masas medias y altas que se han estudiado en esta Memoria y tampoco tan directa, ya que existen numerosas desviaciones de la evolución lineal media. Estos hechos hacen pensar que los OIT no dependen en exclusiva de las masas molares, sino también de otros factores.

A temperaturas de degradación suficientemente por debajo de la temperatura de fusión (90 °C-110 °C), se encuentra un comportamiento único para los MPP y MEP ricos en propileno. Por el contrario, a temperaturas de 120 °C y 130 °C, se aprecia en general una dispersión mayor de los OIT correspondientes a los MEP en estado sólido. Hay que tener en cuenta que la introducción de pequeñas cantidades de etileno, reduce considerablemente la temperatura de fusión y, además, ensancha la endoterma de fusión hacia la zona de baja temperatura, como se muestra en la Figura I-52.

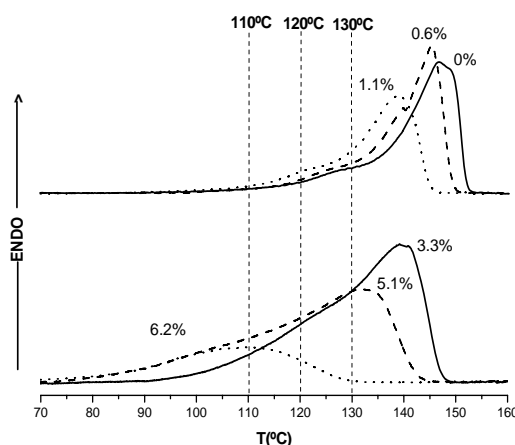


Figura I-52. Endotermas de fusión DSC de los MPP y MEP ricos en propileno. El contenido en etileno está indicado para cada curva.

La consecuencia es que la termo-oxidación tiene lugar no sólo a una temperatura más cercana a la temperatura de fusión para los MEP, sino también en un estado parcialmente fundido, como se observa de las curvas DSC de la Figura I-52. Está claro que desde los 120 °C, la fracción de cristales de baja temperatura de fusión está cada vez más implicada en el proceso de fusión. En definitiva, puede aumentar la difusión de oxígeno en el material y disminuir la estabilidad.

En las familias de la parte etilénica, se encuentran unos valores de OIT mucho mayores que en las familias de polímeros propilénicos, debido a la mayor estabilidad química de la unidad CH₂ ante la termo-oxidación. En este caso, la inserción de los carbonos terciarios más inestables del propileno tiene que provocar una desestabilización de la poliolefina, sin embargo este efecto no es evidente pues, al ir aumentando la cantidad de propileno, disminuye también la masa molar del polímero, cuyo efecto también es el de disminuir los OIT. Esto es así para las temperaturas más bajas, 100 °C y 110 °C, que son las únicas donde las muestras se mantienen en estado sólido (Figura I-51b). Para temperaturas superiores a 110 °C, se trabaja en fundido o se comparan resultados de muestras en estado sólido y en estado fundido, como ocurre a T=120 °C. Parece claro que, análogamente al caso de los MPP y MEP ricos en propileno, la correlación entre la estabilidad termo-oxidativa de los polietilenos o cuasi-polietilenos depende fuertemente del estado de agregación.

Como se muestra en la Figura I-53, las endotermas de fusión de los MEP ricos en etileno apenas sufren un ensanchamiento en la zona de bajas temperaturas de fusión, con respecto a las de los MPE, contrariamente a lo que ocurre con la familia de polímeros propilénicos.

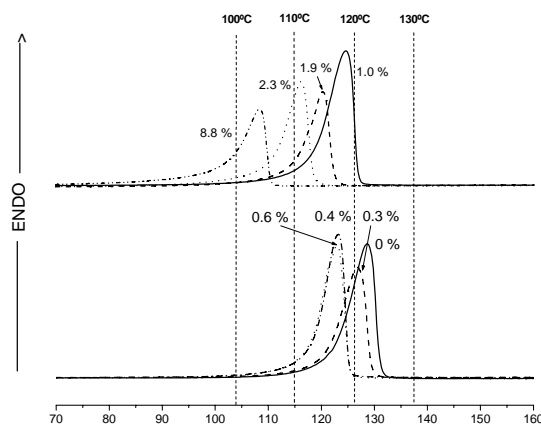


Figura I-53. Endotermas de fusión DSC de los MPE y MEP ricos en etileno. El contenido en propileno está indicado para cada curva.

Un contenido del 8.8 % de propileno reduce en 20 °C la temperatura de fusión del polímero, pero manteniendo en todo momento la forma típica de fusión de un MPE con ausencia total de hombros a bajas temperaturas que ensanchen la endoterma. Por lo tanto, en el intervalo de temperaturas estudiado, la fusión de las muestras tiene lugar de manera más neta. En este tipo de poliolefinas, la termo-oxidación en estado sólido se limita a las temperaturas de 100 °C y 110 °C.

En estas poliolefinas, parece probable que la disminución de la masa molar en el polímero y el efecto de interrupción introducida por la unidad de propileno, unido a su naturaleza química más lábil que la de etileno, influyan de manera importante en la estabilidad termo-oxidativa.

Influencia del contenido en etileno: En la Figura I-54 aparece la evolución de los OIT frente al contenido en etileno (% molar). Como referencia de OIT de un MPP puro, se ha escogido el del M80K41, ya que tiene la masa molar y la isotacticidad similares a las de los copolímeros ricos en propileno con más bajas concentraciones de etileno. Se observa con claridad que el dramático aumento de la estabilidad que se produce entre los MPP y los MPE, tiene lugar a través de un mínimo localizado a concentraciones de etileno bajas.

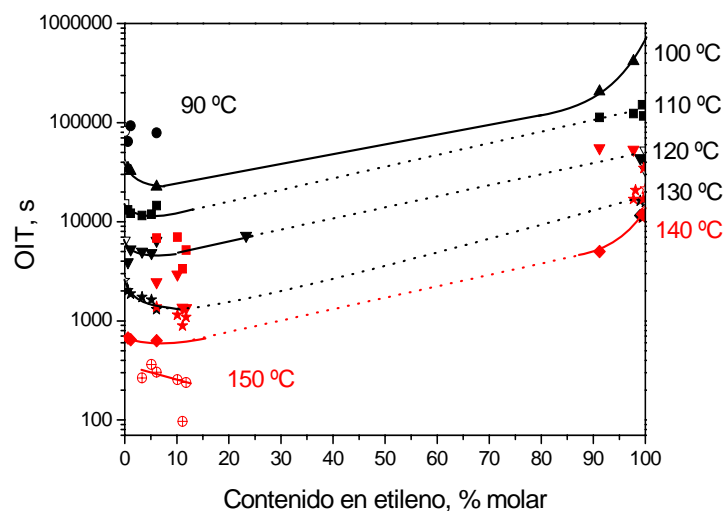


Figura I-54. Evolución de los OIT con el contenido en etileno (% molar). Los símbolos blancos corresponden a los homopolímeros y los negros a los copolímeros para ambos extremos en composición. (●,○) 90 °C; (▲,△) 100 °C; (■,□) 110 °C; (▼,▽) 120 °C; (★,☆) 130 °C; (◆,◇) 140 °C; (⊗) 150 °C. Para experiencias donde la $T_{deg} > T_f$ los puntos aparecen en color rojo.

Esta particular evolución sugiere que, junto al conocido efecto positivo en la estabilidad, que supone la introducción de etileno en los copolímeros MEP¹³⁹, deben existir otros factores que desestabilicen el material. Entre ellos, los microestructurales o relacionados con ellos parecen los más probables.

Este efecto desestabilizador parece máximo para contenidos muy bajos de etileno. En la Figura I-55, donde se recogen los OIT de los MEP ricos en propileno para $T_{deg} < T_f$, se sospecha un valor mínimo en torno a un 3-4 % molar de etileno.

A partir de esta conversión, los OIT aumentan como consecuencia de la mayor estabilidad química de las unidades de etileno. Además, algunos autores han propuesto también un efecto barrera por parte del co-monómero que impediría la formación de hidroperóxidos intra-cadena^{140,141} cuando la temperatura de la degradación es próxima o superior a la T_f . En cualquier caso, el efecto causado al introducir etileno debe prevalecer por encima de cualquier otro efecto, que haría que disminuyera la estabilidad por debajo del 3-4 %. En este sentido, la disminución de la T_f y el ensanchamiento en la endoterma de fusión hacia el lado de las temperaturas más bajas (Figura I-53) podrían explicar una caída del OIT a bajas concentraciones de etileno, ya que la difusión de oxígeno se favorece a través de una mayor fracción de la masa del polímero.

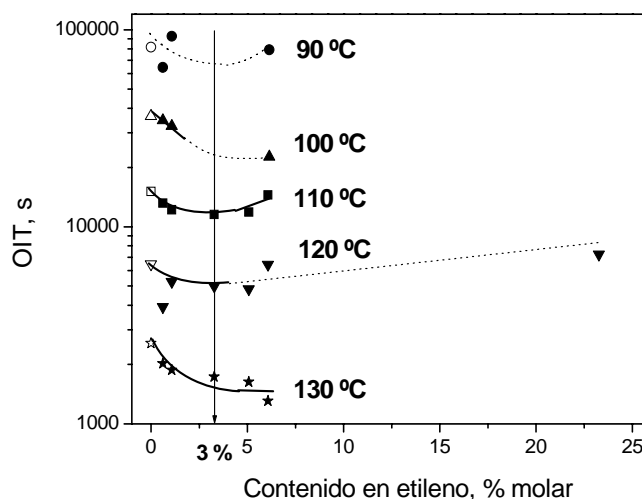


Figura I-55. Evolución de los OIT con el contenido en etileno (% molar) para los MEP ricos en propileno (símbolos negros) y el M80K41 (símbolos blancos). (●,○) 90 °C; (▲,△) 100 °C; (■,□) 110 °C; (▼,▽) 120 °C y (★,☆) 130 °C.

¹³⁹ M. S. Alam, H. Nakatani, B. Liu, M. Terano. *Recent Res. Devel. Macromol.*, **6**, 213 (2002).

¹⁴⁰ N. Manabe, Y. Yokota, H. Nakatani, S. Suzuki, B. Liu, M. Terano. *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1831 (2006).

¹⁴¹ S. Suzuki, B. Liu, M. Terano, N. Manabe, K. Kawamura, M. Ishikawa, H. Nakatani. *Polym. Bull.*, **55**, 141 (2005).

¹⁴² M. Terano, B. Liu, H. Nakatani. *Macromol. Symp.*, **214**, 299 (2004).

Influencia del contenido en estereodefectos: La evolución de los OIT con el contenido de las interrupciones isotácticas en los MPP y MEP ricos en propileno causadas por estereodefectos, se muestra en la Figura I-56 que recoge sólo los resultados para $T_{deg} < T_f$. Desde 90 °C a 120 °C, la evolución del OIT de los MPP pasa por un valor mínimo que se corresponde a un contenido de interrupciones heterotácticas (*mr*) entre el 5-6 %. A 130 °C, el OIT disminuye de manera continua y lineal. Respecto a los copolímeros ricos en propileno, la tacticidad revela una particular dependencia con los OIT. Aunque la estabilidad de los copolímeros con menos defectos pueden incluirse dentro de la tendencia seguida por los homopolímeros, a cualquier temperatura entre los 90 °C y los 120 °C, las series más completas a 110 °C y 120 °C permiten también observar como aparece un mínimo situado a una concentración de triadas *mr* de entre el 3-4 %. Para esta familia de MEP, la termo-oxidación a 130 °C no sólo muestra una dependencia negativa del contenido de *mr* sobre el valor del OIT, sino también diferente a la que muestran los MPP.

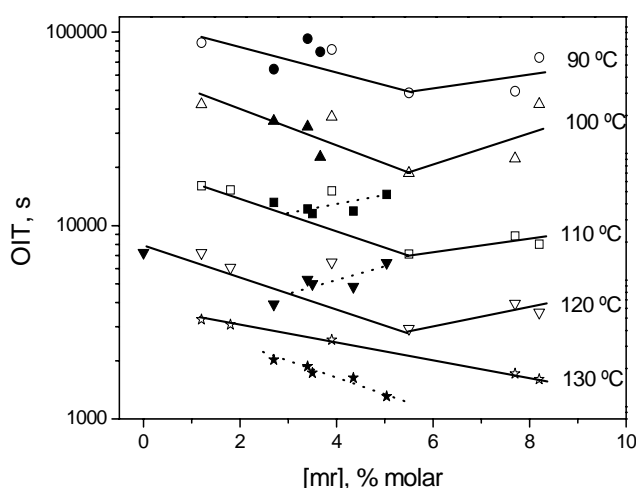


Figura I-56. Evolución de los OIT con el contenido en estereodefectos (% molar). Los símbolos blancos corresponden a los homopolímeros y los oscuros a los copolímeros ricos en propileno. (●,○) 90 °C; (▲,△) 100 °C; (■,□) 110 °C; (▼,▽) 120 °C y (★,☆) 130 °C.

De manera similar a como ocurre con la inserción de etileno (Figura I-55), el contenido en estereodefectos posee una influencia opuesta en la estabilidad de las muestras MPP puras degradadas entre los 90 °C y los 120 °C, en este caso por encima y por debajo de entre el 5-6 %. Este resultado sugiere que las interrupciones *mr* no gobiernan de manera directa la inestabilidad del PP frente a la oxidación en el estado sólido, aunque de alguna manera está ligada a ellas. En este caso, la disminución en la estabilidad se ha encontrado que es concomitante con la disminución en el contenido

crystalino, más que con cambios en la T_f , sin embargo, esta correlación presenta muchas y fuertes desviaciones. Consecuentemente, la fracción de polímero accesible al oxígeno es un factor primordial, pero no es capaz de predecir de una manera precisa el OIT del PP en los intervalos de masa molar y de microestructura estudiados.

La evolución del OIT a 130 °C es aparentemente diferente ya que es lineal en todo el intervalo de mr . A esta temperatura, gran parte de los cristales más inestables están fundidos y la cantidad de la fase cristalina cambia. En esta situación de fusión incipiente, la difusión del oxígeno desempeña un papel cada vez más preponderante, mientras que la influencia de los factores propios del estado sólido, como las propiedades de la interfase, desaparece.

El valor mínimo del OIT para una $[mr]=5-6$ %molar, corresponde a una longitud media isotáctica alrededor de las 30 unidades de propileno. Este dato sugiere que la estabilidad de los MPP podría estar relacionada con un cambio en el tamaño medio de los cristales, inducido por la evolución de la microestructura. Si esto es así, el tamaño medio de los cristales, junto al contenido de mr , son los factores que determinarían la cantidad y la calidad de la interfase cristalina donde la iniciación de la oxidación está favorecida. En otras palabras, el contenido y la calidad de la región interfacial cristalina serían el criterio principal para estimar la estabilidad del MPP.

Los MEP confirman en la Figura I-56 un mínimo en los OIT relacionados con un cambio en la microestructura configuracional, sin embargo, algunos MEP son más estables que los MPP con un contenido en estereodefectos similar. Estas muestras resultan ser las más ricas en etileno y reflejan el efecto de la composición en los OIT. Por otra parte, se ha comprobado que los valores del OIT para las muestras más ricas en propileno (hasta el 3 % molar), no se ajustan en absoluto a la tendencia general que se ha observado con la cristalinidad para los MPP. Este hecho apoya la idea de que, aunque se necesita la difusión del oxígeno, deben de existir otros factores de peso en la fracción desordenada que hagan la iniciación de la termo-oxidación más o menos factible.

Influencia del contenido total en interrupciones: Debido a que el papel que juega cualquier tipo de interrupción en la isotacticidad parece ser el mismo, se puede considerar el conjunto de todas ellas para comprobar si el mero hecho de cortar la estereoregularidad es un factor importante de la estabilidad térmica, incluso más que la influencia debida a la naturaleza química de la interrupción. La Figura I-57 muestra que

existe una única evolución de los OIT con el contenido total de interrupciones entre 90 °C y 130 °C para los MPP y los MEP. En este caso, se ha incluido también la pequeña contribución de regiodefectos (Tablas I-7 y I-10, págs 27 y 32). La consecuencia inmediata es que los *mr* y la pequeña fracción de etileno presente controlan los cambios en los OIT de estas familias de poliolefinas, probablemente debido a un parámetro común asociado con su papel como interrupciones de la estereoregularidad.

Aunque se podría suponer que la mayor difusión del oxígeno explicaría la disminución de los valores del OIT entre del 0-7 % de interrupciones, esta razón no es consistente con el incremento de la estabilidad que se produce por encima del 7 %. Esto es especialmente evidente en la familia de MPP en los que el incremento de las interrupciones isotácticas no implica la introducción de unidades más estables, como si ocurre para los MEP. Además, cabe señalar que los mayores incrementos en los coeficientes de difusión del oxígeno (Figura I-73, pág. 133) no se producen hasta la incorporación a la cadena de polipropileno de cantidades superiores al 10 % de unidades etileno, de hecho hasta el 7 % las variaciones del coeficiente de difusión del oxígeno a las temperatura de medida de 35 °C, no son significativas a la temperatura.

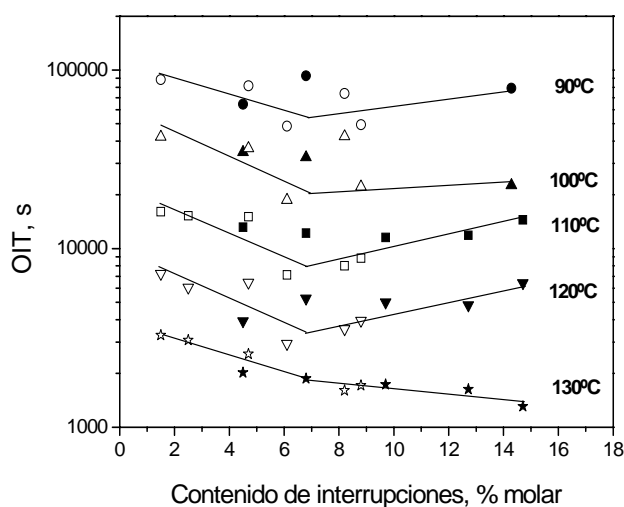
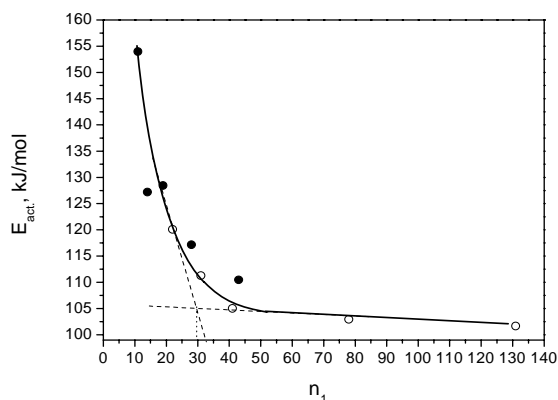


Figura I-57. Evolución de los OIT con el contenido total de interrupciones. Los símbolos blancos corresponden a los homopolímeros y los oscuros a los copolímeros ricos en propileno. (●,○) 90 °C; (▲,△) 100 °C; (■,□) 110 °C; (▼,▽) 120 °C y (★,☆) 130 °C.

El análisis microestructural por medio de la ^{13}C -RMN puede ayudar a comprender porqué la evolución del OIT con la microestructura es única para las muestras MPP y MEP. El estudio realizado en el Análisis Microestructural (pág. 24) revela que, con la excepción del M125K22, la mayoría de las interrupciones en los MPP

son cortas, de tipo *mrrm*. En lo que respecta a los MEP, los dos polímeros de más baja conversión de etileno presentan también exclusivamente interrupciones cortas, bien *mrrm* o unidades de etileno aisladas. Es a partir de una conversión del 3.3 % molar en etileno cuando los MEP presentan interrupciones con una longitud y un contenido en etileno creciente. El hecho es que el valor mínimo del OIT en la Figura I-57 se corresponde con este cambio en la calidad de la interrupción. Por tanto, el cambio en la tendencia del OIT está ligado al par formado por la longitud media (n_1) y el tipo de la interrupción isotácticas que, asociados, definen la clase de microestructura que posee el material. En concreto, se observa que la dependencia del OIT en los MPP y MEP propilénicos con el contenido de interrupciones, es inversa cuando $n_1 > 30$ y las interrupciones son cortas y es directa cuando $n_1 < 30$ y las interrupciones son cortas o largas.

La correlación entre la estabilidad y la microestructura se ve confirmada por un cambio en la energía de activación de la termo-oxidación (E_{act}). La Figura I-58 muestra la evolución de la E_{act} , calculada a partir de los tiempos de inducción, con el valor de n_1 . En primer lugar, se constata que la variación es única para los MPP y MEP ricos en propileno. En segundo lugar, es indudable que la E_{act} de la oxidación es constante, entorno a 103 kJ/mol, para las muestras con una $n_1 > 30$ y que se produce un aumento exponencial cuando $n_1 < 30$. La evolución global de la E_{act} se produce dentro del intervalo de valores característicos de un proceso de descomposición de hidroperóxidos¹⁴³, pero el cambio es lo suficientemente importante como para asegurar que las estructuras implicadas en el proceso de degradación son diferentes, por un lado interrupciones cortas asociadas a $n_1 > 30$ y, por otro, interrupciones cortas o largas asociadas a $n_1 < 30$.



¹⁴³ N. V. Zolotova, E. T. Denisov. *J. Polym. Sci. A-1: Polym. Chem.*, **9**, 3311 (1971).

Figura I-58. Evolución de la E_{act} de la termo-oxidación con la longitud media isotáctica (n_1). (o) MPP y (●) MEP.

La longitud isotáctica media y el contenido en interrupciones isotácticas, así como su longitud, determinan el tamaño de los cristales y las características de la interfase, cuyo papel en la iniciación de la termo-oxidación puede ser determinante. Si esto es así, el volumen libre de la interfase cristalina puede ser el factor común a cualquier interrupción, capaz de controlar las condiciones en las que la oxidación tiene lugar, por ejemplo la accesibilidad del O_2 y la movilidad local de las cadenas.

Influencia de la dinámica local sub- T_g : Estudios previos de nuestro grupo han puesto de manifiesto la implicación de la relajación γ de MPP en los primeros estadios de la foto- y termo-oxidación^{144,145}, así como su conexión con la interfase cristalina^{146,147}. En este trabajo se ha estudiado la correlación de los OIT con la dinámica local sub- T_g , como una manera de averiguar si el volumen libre local de la interfase determina la estabilidad de las poliolefinas de base propilénica en estado sólido. La Figura I-59 evidencia que el OIT de los MPP y MEP propilénicos presenta una correlación inversa con la intensidad relativa de la relajación γ en el intervalo de temperatura estudiado. Esta correlación es posible evidentemente en la medida en que la fase cristalina se mantiene y la dinámica γ es activa. En aquellos casos donde la temperatura de degradación implica la fusión de los cristales de baja T_f , los movimientos locales asociados desaparecen. Esto sucede a 130 °C donde la dependencia de los OIT de la intensidad γ no es única para MPP y MEP.

La desviación de la correlación OIT-relajación γ de la muestra MEP6.1E13, para temperaturas por debajo de su T_f (90 °C y 100 °C), puede atribuirse al hecho de que este polímero carece de una fase cristalina típica del MPP. En la Figura I-53 se observa como este copolímero presenta una endoterma de fusión quasi-unimodal a baja temperatura y, plausiblemente, los movimientos locales asociados con una distribución cristalina bimodal han desaparecido. Por el contrario, se observa que la muestra MEP23.3E4 se ajusta perfectamente a la tendencia de los OIT con la relajación γ a 120 °C, a pesar de su alto contenido en etileno. En este caso, sería necesaria una rigurosa caracterización para conocer si se trata de un copolímero de tipo bloque o se trata de una

¹⁴⁴ N. Olivares, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira. *Polym. Deg. Stab.*, **65**, 297 (1999).

¹⁴⁵ M. L. Castejón, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira. *Polym. Deg. Stab.*, **71**, 99 (2001).

¹⁴⁶ P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, S. García, L. Rychlá, J. Rychlý. *Macromolecules*, **35**, 5922 (2002).

¹⁴⁷ J. Guisández, P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira. *Polym. Deg. Stab.*, **87**, 543 (2005).

mezcla de MPP y MEP. En cualquier caso, la relajación γ , aunque pequeña, corresponde a la dinámica local sub-T_g asociada a una fase cristalina típica de PP que presenta una endoterma de fusión doble, como se muestra en la Figura I-60. Consecuentemente, el valor de OIT a 120 °C parece que está determinado por la relajación γ asociada a la pequeña fracción cristalina de PP en el material.

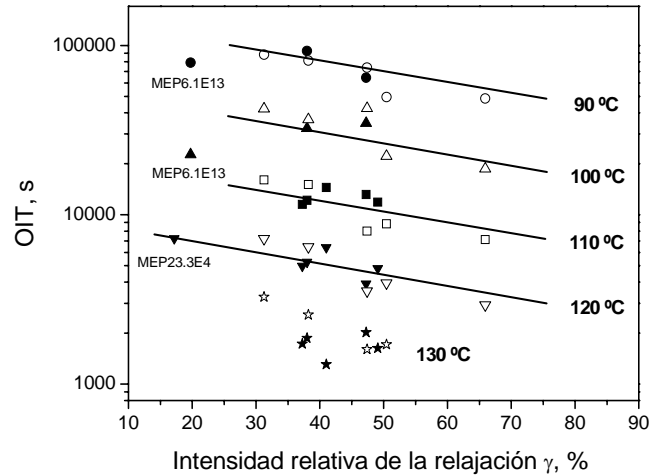


Figura I-59. Evolución de los OIT con la intensidad relativa de la relajación sub-T_g. Los símbolos blancos corresponden a los homopolímeros y los oscuros a los copolímeros ricos en propileno. (●,○) 90 °C; (▲,△) 100 °C; (■,□) 110 °C; (▼,▽) 120 °C y (★,☆) 130 °C.

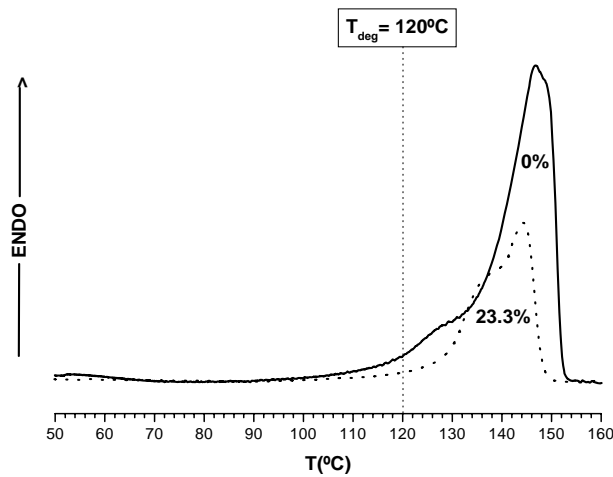


Figura I-60. Endotermas DSC de fusión para: (—) el M80K41 y (···) el MEP23.3E4

6.1.5 Conclusión

1.- Se ha puesto de manifiesto que la microestructura de la cadena juega un papel crucial en la estabilidad termo-oxidativa del MPP y en los MEP ricos en propileno en estado sólido.

2.- Se ha observado que polímeros con longitudes medias isotácticas, superiores a 30 unidades de propileno, asociadas a interrupciones cortas de la isotacticidad, muestran procesos de termo-oxidación con valores de la E_{act} sobre los 103 kJ/mol (Figura I-58). Si este requerimiento microestructural se cumple, la inserción de interrupciones isotácticas disminuye la estabilidad térmica del material.

3.- Por el contrario, si la longitud media isotáctica es inferior a 30 unidades, la inserción de defectos, ya sea en configuración o en composición, causa un incremento en la E_{act} y en la estabilidad del polímero.

4.- El papel de la microestructura de la cadena se puede correlacionar con los cambios que induce en las características de la interfase cristalina, por ejemplo en la dinámica molecular, que parece estar estrechamente ligada con el inicio de la termo-oxidación. De hecho, la intensidad relativa de la relajación sub-Tg es capaz de predecir los OIT en los procesos de degradación en estado sólido de las poliolefinas propilénicas estudiadas.

6.2. Degradación por Plasmas Fríos

6.2.1. Introducción

El estado Plasma se considera a menudo como el cuarto estado de la materia. Es un estado altamente reactivo muy útil para un gran número de aplicaciones de proceso químico. Un plasma es un sistema que contiene un número significativo de partículas cargadas libres (iones) y cuya dinámica presenta efectos colectivos dominados por las interacciones electromagnéticas de largo alcance entre las mismas. Con frecuencia se habla de plasma como un estado de agregación de la materia con características propias, diferenciándolo de este modo, del estado gaseoso, en el que no existen efectos colectivos importantes.

Definimos plasma frío como un “gas” parcialmente ionizado, el cual puede estar generado por un campo eléctrico de bajas o altas tensiones y bajo presiones y temperaturas variables. Podemos emplear una gran variedad de gases para generar el plasma: O₂, N₂, Ar, H₂, He o mezclas de ellos, pudiendo utilizarse diferentes frecuencias de excitación. También se puede emplear amoníaco y de esta manera introducir grupos amino en superficie, o especies fluoradas como el CF₄ o SF₆, generando superficies tipo Teflón altamente hidrófobas y químicamente inertes. Si los gases son monómeros de polimerización, se pueden también efectuar polimerizaciones en superficie, dando lugar a recubrimientos específicos sobre soportes.

En este capítulo se trata exclusivamente la aplicación de plasmas fríos en atmósfera inerte, concretamente He, sobre películas de poliolefina. Las colisiones resultantes entre la fuente de electrones y las moléculas de gas producen la transferencia neta de energía a las moléculas produciendo fragmentaciones meta-estables e iones excitados. El plasma producido en atmósfera de He genera un gas cargado consistente de iones He⁺, He⁻, He₂⁺, He₃⁺. Estas partículas de plasma son extremadamente inestables y los estados energéticos creados son altamente reactivos con las distintas partículas o superficies que se pongan en contacto con ellas^{148,149}.

Este tipo de tratamientos superficiales con plasmas fríos se utilizan cada vez más como una herramienta no contaminante para producir transformaciones superficiales. Las poliolefinas se caracterizan por su inercia, ligereza, claridad, propiedades mecánicas y su procesabilidad. Por el contrario poseen en muchos casos muy baja capacidad de

¹⁴⁸ J. Hollahan. *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*. Wiley, New York (1974).

¹⁴⁹ J. Lynch. *Journal of Applied Polymer Science*, **71**, 319 (1999).

adhesión que puede incrementarse con la ayuda del tratamiento con plasmas fríos ya que permite introducir grupos polares exclusivamente en la superficie. No es fácil caracterizar el grado de transformación superficial necesario para obtener una modificación óptima de, por ejemplo, la adhesión, de manera que se pueda detener el proceso en el momento adecuado. Se conoce que después de la interacción superficial con el plasma es posible registrar la luz emitida¹⁰¹. Puesto que la Luminiscencia Inducida por Plasma (PIL) es fácil de detectar *in situ*, puede ser utilizada como una herramienta de diagnóstico para las transformaciones producidas en la superficie del polímero durante el tratamiento. El desarrollo de la detección de PIL como técnica de caracterización implica el establecimiento de correlaciones entre las características de la luminiscencia emitidas y las propiedades químico-físicas del polímero¹⁵⁰⁻¹⁵⁴.

La interacción de la descarga con la superficie del polímero introduce nuevos grupos químicos, injertos de cadena, entrecruzamientos, la implantación de iones y electrones, etc. En una serie de trabajos previos realizados dentro de nuestro grupo de investigación, se llevó a cabo de manera sistemática el estudio de la PIL emitida por unos filmes de PP después del tratamiento superficial a -180 °C con un plasma frío de He y de los procesos responsables de la emisión de esta luz. Se ha demostrado que, después de un tratamiento corto con plasma, los polímeros emiten luz en la región del UV-visible. Esta emisión se ha atribuido a tres procesos luminiscentes característicos: i) fosforescencia que deriva de los cromóforos que se han excitado durante la radiación que acompaña a la descarga, ii) quimioluminiscencia y iii) recombinación radiativa de cargas creadas en la superficie de la película tras el tratamiento del plasma¹⁰¹. En cualquier caso, las emisiones pueden provenir bien de las especies primarias excitadas o bien de otros grupos excitados por transferencia de la energía de la emisión inicial.

La naturaleza exacta de quimioluminiscencia¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ sigue siendo objeto de debate, pero todos los autores la atribuyen a la fosforescencia de los grupos carbonilos creados en los estadios finales de las reacciones de oxidación. Más concretamente, la componente a 400 nm se ha asignado a la CL emitida por carbonilos aislados formados

¹⁵⁰ V. A. Vonsyastskii, E. P. Mamunya, Y. S. Lipatov. *Vysokomol. Soedin*, **13A**, 2164 (1971).

¹⁵¹ V. A. Vonsyastskii, B. Tkachuk. *Theor. Exp. Chem.*, **24**, 712 (1922).

¹⁵² I. V. Novoselov, V. N. Korobeinikova, Y. A. Sangalov, P. Kazakov. *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **8**, 1742 (1990).

¹⁵³ A. A. Kalachev, S. Y. Lobanov, T. L. Lebedeva, N. A. Plate. *Appl. Surf. Sci.*, **70-71**, 295 (1993).

¹⁵⁴ J. Jonsson, B. Ranby, D. Mary, C. Laurent, C. Mayoux. *IEEE. Trans. Diel. Elect. Insul.*, **2**, 107 (1995).

¹⁵⁵ M. Celina, G. A. George, N. C. Billingham. *Polym. Degrad. Stab*, **42**, 335 (1993).

¹⁵⁶ G. A. George, M. Celina, C. Lurf, G. Cash, D. Weddell. *Macromol. Symp.*, **115**, 69 (1997).

¹⁵⁷ L. Audoin, J. Verdu. *J. Polym. Sci: Chem Ed.*, **25**, 1205 (1987).

en zonas vírgenes del polímero sin degradar después del tratamiento con el plasma^{99,100,103,158,159}.

En estos primeros trabajos realizados con polímeros comerciales¹⁰¹⁻¹⁰³ y a pesar de haber sido estos purificados antes de su estudio, permanecía la seria duda de cómo podían contribuir a las componentes de la PIL las trazas de catalizadores, antioxidantes y de otros aditivos presentes en el material. Muchas de estas impurezas son aromáticas y altamente luminiscentes, por lo que trazas indetectables por cualquier técnica analítica podían contribuir de forma importante a la emisión luminiscente observada tras el tratamiento plasma, debido bien a su participación directa en alguno de los tres procesos mencionados anteriormente (fundamentalmente en la fotoluminiscencia y en la recombinación radiativa de cargas), o bien debido a la transferencia de energía. Para descartar estas posibles contribuciones, abordamos el estudio en una secuencia de olefinas sintetizadas en nuestro laboratorio, las cuales han sido minuciosamente purificadas y caracterizadas. Demostrada la procedencia de la emisión de la propia oxidación del polímero, ha sido posible establecer relaciones claras de estas emisiones con la microestructura y morfología de los homopolímeros y copolímeros.

Mientras el origen de la fosforescencia parece claro, la existencia de una emisión quimioluminiscente (CL) contenida en el espectro de PIL implica la formación de nuevas especies con carbonilos en el material virgen. Para la comprensión de las características de cada emisión, se requiere de un mayor conocimiento sobre la estructura del polímero. En el presente apartado se analiza la correlación existente entre la morfología semicristalina y la microestructura (extremos de cadena, defectos de configuración y composición, y grupos cromóforos) con la intensidad, posición y forma de la componente CL contenida en la PIL.

6.2.2. Experimental (PIL)

Los resultados de la PIL que se presentan se han obtenido después de aplicar una serie de tratamientos de plasma sobre las mismas películas donde se realizaron las medidas de fotoluminiscencia. Las películas tenían unos espesores de 100 μm , y el grupo de polímeros sobre el que se ha realizado el tratamiento aparece más adelante en la Tabla I-27. Las muestras estudiadas en este capítulo son exactamente las mismas cuya fotoluminiscencia se presentó en la página 71 del presente Capítulo, a excepción de dos

¹⁵⁸ X. Zhong, F. Yoshii, T. Sasaki, T. Yagi, K. Makuchi. *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, 159 (1996).

¹⁵⁹ P. Tiemblo, J. M. Gómez-Elvira, G. Teyssedre, C. Laurent. *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 353 (2000).

muestras (MEP99.6E y MEP97.7E). De manera consecutiva se midieron los espectros de fotoluminiscencia y los espectros de la PIL, ya que la fotoluminiscencia es un método de caracterización no destructivo.

Tratamientos con Plasmas Fríos: Como ya se ha indicado, las exposiciones al plasma se realizaron sobre las mismas muestras y en la misma cámara que las medidas de fotoluminiscencia (Tabla I-23).

Una vez que la cámara de medida está regulada a presión atmosférica de He y a la temperatura de trabajo de $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, se comienza con el procedimiento experimental de medida. Se realiza una primera descarga para generar el plasma y se registra la luminiscencia inmediatamente después de finalizar la descarga, sucesivas veces, y durante periodos cortos de integración. Tras esta primera descarga se registran 3 espectros cada 5 s, 3 espectros cada 30 s y otros 3 espectros cada 60 s. Seguidamente se efectúa una segunda descarga repitiéndose el análisis espectral pero variando el número de espectros y los tiempos de integración; 5 espectros cada 1 s, 5 espectros cada 20 s y 3 espectros cada 60 s. El cambio en los tiempos de integración en una misma descarga se llevó a cabo con la ayuda de un software informático y posee la limitación de necesitar 5 s entre la medida de un espectro y el siguiente. Finalmente, tras la tercera descarga, se emplea el fotomultiplicador y se registra el decaimiento de la luminiscencia resuelta en el tiempo. La evolución de los espectros con el tiempo desde el fin de la aplicación del plasma, se muestra en la Figura I-61 y I-62.

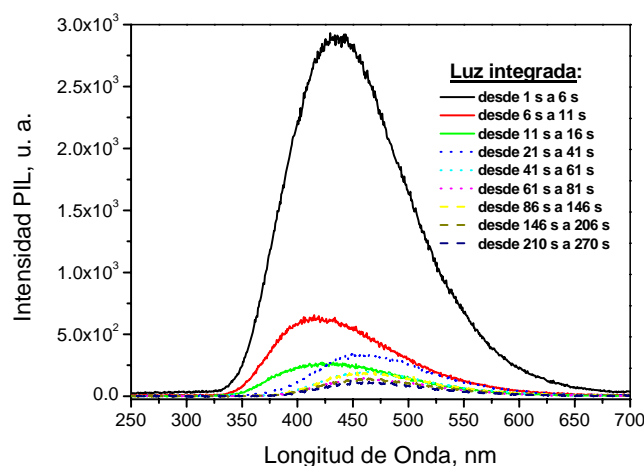


Figura I-61. Emisión PIL del M80K41 de los espectros de luz resueltos después del segundo tratamiento con plasma

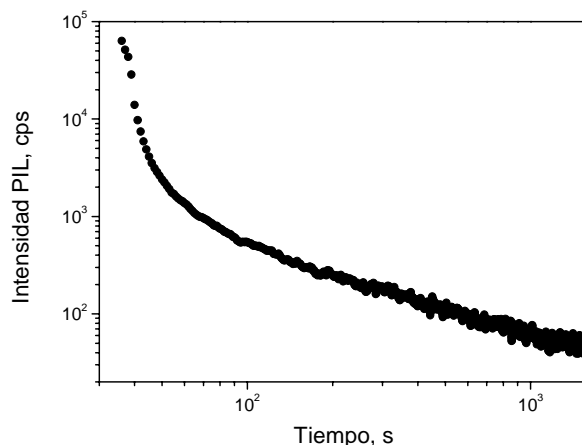


Figura I-62. Evolución con el tiempo de la emisión PIL del M80K41 después de la tercera descarga

Para cualquier condición del tratamiento a $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, los niveles de luz emitidos por las diferentes muestras permiten las medidas con la cámara CCD incluso hasta 20 min después del fin de la descarga¹⁰¹.

Las medidas se realizan a temperaturas muy bajas, utilizando aire líquido como refrigerante, por varios motivos: el primero de ellos es que a medida que disminuye la temperatura de la medida mejora el rendimiento cuántico de la emisión luminiscente y en segundo lugar porque los cambios y movimientos químicos son más lentos y selectivos permitiendo una caracterización más sencilla y precisa.

6.2.3. Resultados

Los espectros de la Figura 1 revelan dos hechos fundamentales: la disminución en la intensidad con el tiempo y el importante cambio tanto en la forma como en la posición del espectro de emisión. Durante los primeros 16 s se observa una fuerte disminución en la intensidad de la luminiscencia y un desplazamiento en la banda de emisión a longitudes de onda menores. Durante los primeros 5 s se observa una banda de emisión situada en 450 nm, en el siguiente espectro la banda aparece más próxima a 400 nm y a partir de los 21 s la emisión presenta intensidades muy bajas y aparece a longitudes de onda próximas a 470 nm. La evolución en conjunto del espectro con el tiempo sugiere que existen al menos tres componentes diferentes con tres cinéticas distintas¹⁰¹.

Los espectros de la PIL se normalizaron al máximo de intensidad, obteniéndose unos espectros como los que aparecen en la Figura I-63, donde se observa que la posición de las bandas de emisión se centra en tres longitudes de onda principalmente.

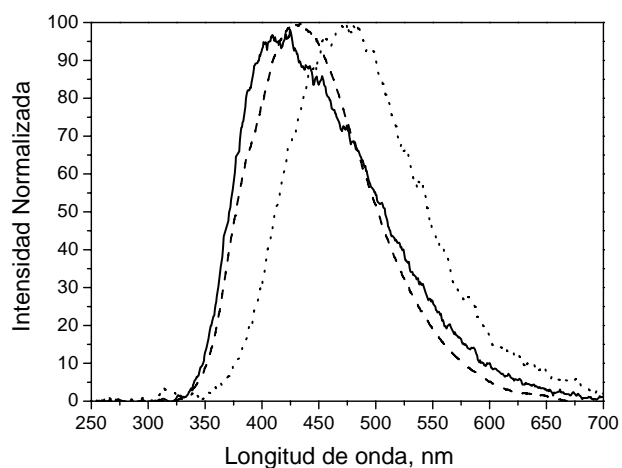


Figura I-63. Espectros PIL normalizados del MPE135K registrados tras el primer tratamiento con tiempos de integración: (---) *Componente 1*; desde los 1 s a los 6 s, (—) *componente 2*; desde los 6 s a los 11 s y (...) *componente 3*; desde los 21 s a los 41 s.

Del análisis de las cinéticas de decaimiento como la de la Figura I-62 y del análisis de los espectros, y al igual que se observaba en los trabajos con poliolefinas comerciales realizados en nuestro grupo de investigación y ya citados a lo largo del Capítulo, se identifican tres emisiones diferentes correspondientes a tres mecanismos distintos para todas las muestras. Como se expone en estos trabajos, la componente número 1 que aparece en torno a 450 nm es la más rápida en decaer en el tiempo y es debida a la fosforescencia emitida después de excitar la muestra con la radiación UV del plasma. Desaparece rápidamente, provocando el desplazamiento de la emisión PIL hacia 400 nm ya que la componente número 2 es la emisión de carbonilos excitados en su estado triplete y aislados (es decir, en un entorno alifático, sin presencia de especies conjugadas ni de otros carbonilos). La componente 3 es la más ancha, aparece centrada en 470 nm, se extiende por encima de los 600 nm y se corresponde con una cinética más lenta típica del proceso de recombinación de cargas.

Además de apoyarse en los trabajos anteriores el grupo, la asignación de la componente de fosforescencia se basa en las medidas de fotoluminiscencia del Capítulo I-4. En él se comprobó que los espectros de fosforescencia de estas mismas muestras presentan una banda con un máximo que oscila entre los 440-480 nm, con algunos hombros alrededor de 510 nm. Todas las muestras estudiadas presentan esta componente.

También en todas las muestras estudiadas en esta Memoria se observa la emisión de tiempos de vida más largos, que aparece centrada en la región de más alta longitud de onda de la fosforescencia, próxima a 500 nm. Se trata de la recombinación de cargas en los cromóforos. La recombinación de cargas está favorecida especialmente en los cromóforos más conjugados, pues estabilizan más fácilmente la carga que los cromóforos menos conjugados. No es fácil discernir si la recombinación se produce sólo en los cromóforos más conjugados preexistentes en la muestra, si el propio tratamiento plasma da lugar al aumento en conjugación de los cromóforos existentes, o si produciéndose la recombinación radiativa de cargas en todos los cromóforos, una posterior transferencia de energía conduce a que la emisión se produzca preferentemente desde los más conjugados.

El proceso de más interés en esta Memoria es la quimioluminiscencia. En anteriores trabajos se observó que la intensidad de esta emisión disminuye fuertemente con el número de tratamientos. Como se observa en la Figura I-64, que muestra como ejemplo los dos tratamientos efectuados sobre películas del polímero MPE244K, ocurre igualmente en todas las muestras estudiadas en esta Memoria. Se ha elegido el segundo espectro registrado tras el tratamiento con plasma pues se ha comprobado que en este espectro la componente de fosforescencia ha desaparecido casi por completo, siendo este segundo espectro el mejor reflejo de una componente de CL pura.

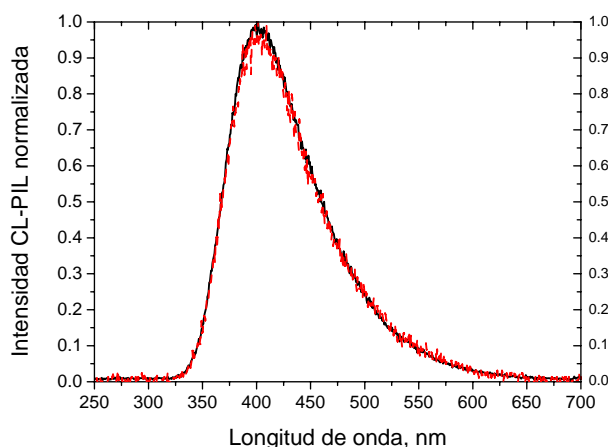


Figura I-64. Emisión PIL normalizados al máximo de intensidad recogida de 6-11s tras el primer (—) y segundo (—) tratamiento de plasma en el MPE244K

En los trabajos anteriores, esta disminución de intensidad con el número de tratamientos se atribuyó a la dificultad progresiva de crear carbonilos aislados al sucederse los tratamientos con plasma. La mayor o menor disminución de intensidad en

los distintos polímeros dependerá entonces de la mayor o menor facilidad para crear carbonilos aislados en sucesivos tratamientos superficiales.

Análisis de las curvas CL: Una vez asignadas las tres componentes de los espectros de la PIL y explicado el origen para cada una de ellas, el estudio se centra en la componente CL del espectro. Para el análisis de esta componente, es preciso asegurarse de que se tiene exclusivamente este tipo de luminiscencia registrada en los espectros. Para ello se elige el segundo espectro registrado después del primer tratamiento y el quinto espectro después del segundo tratamiento. Lo que es lo mismo, se analiza la componente de emisión quimioluminiscente que integra desde los 6 s hasta los 11 s después del primer tratamiento y desde los 4 s y los 5 s después del segundo tratamiento. En estos dos espectros ha desaparecido por completo la componente UV del espectro

Es importante destacar que, dado que la cámara de reacción ha sido evacuada como se explicó en el apartado Experimental, sólo pueden quedar trazas de oxígeno en el material. Toda la CL que se observe tras el tratamiento plasma se deberá a la emisión de grupos carbonilo creados como consecuencia de la generación de radicales alquilo $R\bullet$ por el plasma y su posterior reacción con el oxígeno presente en las inmediaciones. La información proporcionada por las características espectrales y de intensidad de la CL se refiere entonces estrictamente a las inmediaciones de los carbonilos creados, es información local y se referirá exclusivamente a zonas del polímero donde existe oxígeno.

En la Figura I-65 se representan las emisiones CL de la PIL registradas para todas las muestras después de las dos descargas. A continuación, en la Tabla I-27, se tabulan tanto la longitud de onda, como la intensidad de CL para cada polímero después de ambas descargas. Adicionalmente se adjuntan las intensidades de la fosforescencia registrada en las medidas de fotoluminiscencia.

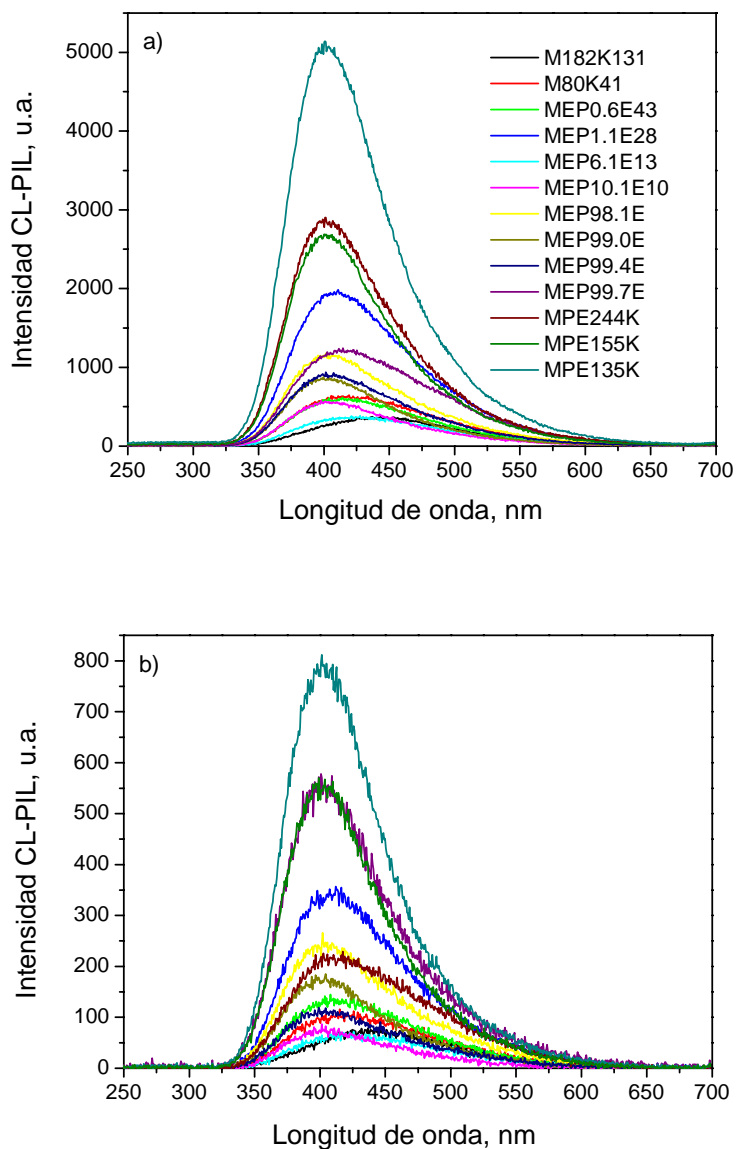


Figura I-65. Espectros CL para todas las muestras. a) Después del primer tratamiento y b) después del segundo tratamiento de la PIL

Lo primero que hay que destacar es que todas las películas poseen una concentración inicial de cromóforos del mismo orden de magnitud como muestran los valores de intensidad de fosforescencia. Se observa que, tanto por las condiciones de síntesis de los polímeros, como por las condiciones de procesado de las películas, a la temperatura del inicio de la endoterma de fusión, la concentración de cromóforos iniciales en las muestras es baja.

Tabla I-27. Valores de la posición y la intensidad de la componente CL de la PIL para todas las muestras e intensidad de la fosforescencia emitida en fotoluminiscencia.

Muestra	1 ^{er} Tratamiento PIL		2 ^o Tratamiento PIL		Fosforescencia ($\lambda_{exc} = 270$ nm)
	Posición	Intensidad	Posición	Intensidad	Intensidad.
	λ (nm)	(u.a.)	λ (nm)	(u.a.)	(u.a.)
M80K41	419	655	420	116	187
M182K131	441	374	441	80	231
MEP0.6E43	415	616	416	145	118
MEP1.1E28	409	1984	412	357	123
MEP6.1E13	423	381	412	71	223
MEP10.1E10	404	569	405	87	276
MEP98.1E	402	1175	406	260	316
MEP99.0E	402	878	404	182	350
MEP99.4E	401	937	408	119	241
MEP99.7E	416	1242	417	224	366
MPE244K	404	1451	404	289	214
MPE155K	402	2686	402	570	365
MPE135K	402	5131	405	795	303

De los valores de la tabla se derivan ciertas observaciones claras que es importante indicar:

- Se observa que la posición de la banda CL es similar para todas las muestras, apareciendo mayoritariamente entre 400 y 415 nm. La posición de la banda CL se asocia a la formación de grupos carbonilos próximos a cromóforos preexistentes en la muestra.
- Se observa que en los polímeros ricos en etileno, la banda de CL está próxima a 400 nm, y a una longitud de onda algo superior en los ricos en propileno. Además, las intensidades de CL de los primeros son claramente superiores a las de los segundos. Esto significa que con el tratamiento plasma, los polímeros con concentraciones altas de etileno o bien tienden a formar carbonilos en una concentración más elevada, o forman más carbonilos aislados que los ricos en propileno o forman carbonilos con mayor rendimiento cuántico de emisión. Estas tres hipótesis se valorarán en el apartado Discusión.
- No se encuentran diferencias entre el primer y el segundo tratamiento con plasma con respecto a la formación de especies más conjugadas. La posición de las bandas CL es la

misma para ambas descargas, encontrándose tan sólo diferencias significativas en la intensidad de emisión CL. Esta disminución en la intensidad es debida a la progresiva desaparición de las zonas sin degradar.

Análisis Integral de la emisión CL: En trabajos anteriores del grupo se determinaron las cinéticas de los tres procesos que componen la PIL. La fosforescencia y la CL decaen exponencialmente con tiempos de vida de 2 y 5.5 s respectivamente¹⁰¹, mientras que la recombinación radiativa de cargas sigue una cinética recíproca con el tiempo. Lo mismo ocurre para todos los polímeros estudiados en esta Memoria, por lo que no se insistirá en este punto. Sí se ha estudiado el decaimiento integral de la luz tras el tercer tratamiento de 5 s, como mejor reflejo de la intensidad de la luminiscencia debida a la recombinación radiativa de cargas. En el Figura I-66 se observa la desaparición de la componente de CL durante aproximadamente el primer minuto y posteriormente la emisión se debe casi exclusivamente a la recombinación radiativa de cargas.

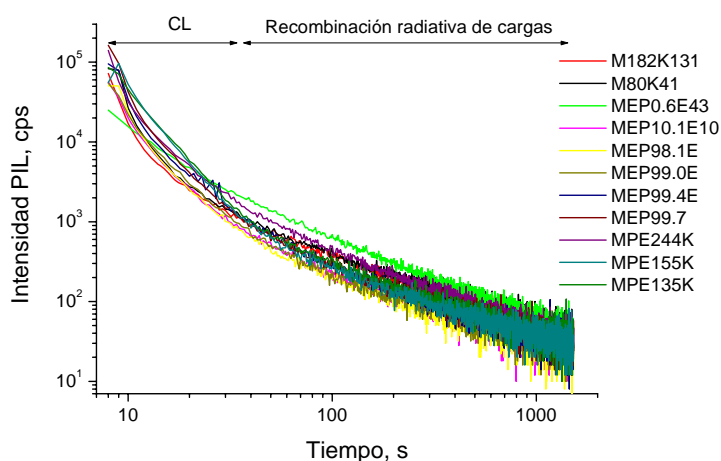


Figura I-66. Cinéticas de decaimiento de CL en el tiempo después del tercer tratamiento con plasma para todas las muestras.

De una simple comparación entre la intensidad de las emisiones registradas en la Figura I-61 por ejemplo a 80 s y la columna de fosforescencia de la Tabla I-26 o la Figura I-66 se deduce que la concentración de cromóforos no está directamente asociada con la intensidad de la recombinación radiativa de cargas. De hecho, la mayor intensidad se observa en MEP0.6E43, que es curiosamente el polímero menos fosforescente de los estudiados. Esto significa que aunque la emisión debida a la recombinación radiativa de cargas procede de los cromóforos del material, los electrones o huecos quedan atrapados o se forman en trampas que no son sólo los

cromóforos del sistema¹⁶⁰⁻¹⁶². Por alguna razón, el polímero MEP0.6E43, y en menor medida el MEP244k son más eficaces que el resto a la hora de atrapar cargas y permitir su movilidad sobre la superficie hasta recombinarse.

6.2.4. Discusión

A lo largo de esta Memoria, se estudia cada propiedad en función de las características microestructurales y morfológicas de cada polímero. En el caso de la CL-PIL, y dado el carácter inespecífico del ataque plasma, parece difícil imaginar una correlación con aspectos microestructurales *a priori*. Como se dijo anteriormente, se producirá emisión CL-PIL cada vez que se formen radicales C• suficientemente próximos a moléculas de oxígeno adsorbidas o absorbidas. La estructura del polímero afectará a las características espectrales y de intensidad de CL de forma indirecta, a través de la influencia que tenga en la concentración de oxígeno y su distribución, y la rigidez de los entornos en los que se generen los carbonilos, que afectará al rendimiento cuántico de emisión del carbonilo excitado. Sin embargo, se realizará en esta parte de la Discusión un rápido análisis de la posible correlación entre microestructura y CL, concretamente defectos composicionales, tácticos, extremos de cadena y con la concentración de cromóforos.

Defectos composicionales: Tanto en los copolímeros ricos en etileno, como en los ricos en propileno, al ir aumentando la concentración etilénica, se obtienen mayores intensidades de CL. En la Figura I-67 se muestra la evolución de la emisión CL, después del primer y del segundo tratamiento, con el contenido en etileno en los extremos de concentración. Como puede observarse, pequeñas cantidades de propileno introducido en la cadena de etileno reducen considerablemente la emisión CL.

Para ambos extremos de concentración en etileno se observan mayores intensidades para la primera descarga que para la segunda, de acuerdo con la explicación de la formación de carbonilos aislados en zonas vírgenes sin degradar, es más difícil encontrar regiones sin degradar después del segundo tratamiento y se obtienen intensidades menores. Las Intensidades de CL-PIL más altas en ambas

¹⁶⁰ A. Yagishita, H. Yamanouchi, K. Ikezaki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2053 (1999).

¹⁶¹ G. C. Montanari. *IEEE Trans. DIE*, **7(3)**, p. 309 (2000).

¹⁶² L. Dissado, G. Mazzanti, G. C. Montanari. *IEEE Trans. DIE*, **2(6)**, 1147 (1995).

descargas se corresponden con los polietilenos MPE155K, MPE135K, MEP244K y el copolímero MEP1.1E28.

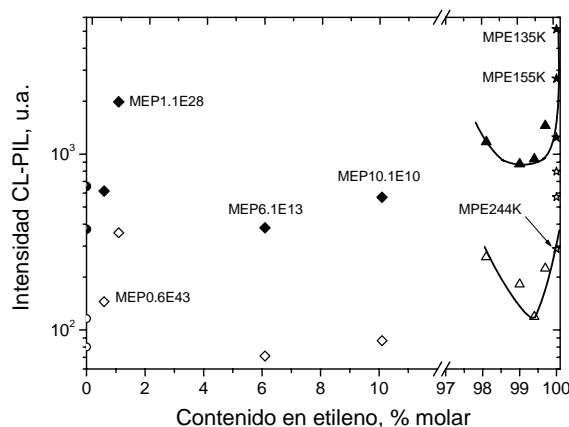


Figura I-67. Evolución en la intensidad CL con el contenido en etileno para el primer (puntos negros) y segundo tratamiento (puntos blancos). (●) MPP, (◆) MEP ricos en propileno, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Para el caso de los copolímeros ricos en propileno la correlación es mala. Mediante ^{13}C -RMN se ha observado que existen dos intervalos de composición en los cuales se encuentran diferentes tipos de interrupción: el primero de ellos abarca hasta el 3.3 % en composición de etileno, donde se encuentran casi exclusivamente unidades aisladas PPEP. El segundo intervalo corresponde a las concentraciones de etileno superiores al 3.3 %. En esta región no se encuentran solamente unidades aisladas de etileno de forma mayoritaria, también se detectan defectos más ricos en etileno ($\geq 1\%$): unidades PEPEP y $\text{P}(\text{E})_{n \geq 2}$ PP (Figura I-8 pág. 32).

Para el otro extremo en composición, los copolímeros ricos en etileno, dada la baja concentración de comonómero insertado, solamente se encuentran unidades aisladas de propileno.

Defectos tácticos: A la hora de analizar la influencia introducida por este tipo de defectos en la emisión CL, se tratan exclusivamente los resultados obtenidos de los copolímeros ricos en propileno, ya que los ricos en etileno no contienen secuencias tácticas de propileno, sino sólo inserciones aisladas.

Al igual que con los defectos en composición, no se observa una relación con las interrupciones tácticas, como se observa en la Figura I-68, tanto para el primer tratamiento como para el segundo.

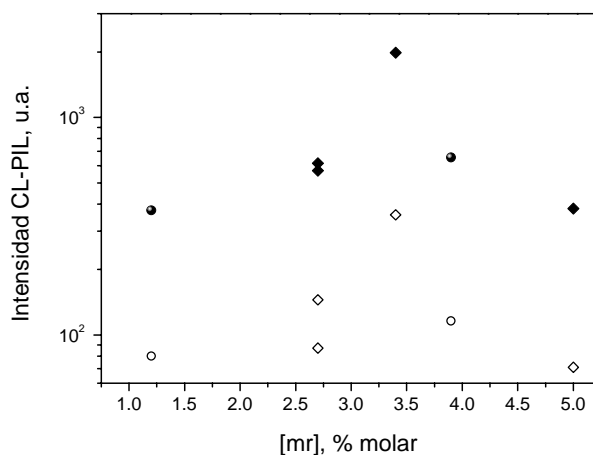


Figura I.68. Evoluciones de la intensidad de CL con la concentración de interrupciones heterotácticas en la cadena polimérica. Se representa para el primer tratamiento (puntos negros) y para el segundo (puntos blancos). (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos

Extremos de cadena: Los extremos de cadena en si mismos constituyen defectos estructurales en el conjunto del material. Su contenido se estima mediante el cálculo del peso molecular obtenido por viscosimetría. Los dobles enlaces terminales formados durante el mecanismo de transferencia β -H desde la cadena de polímero al centro activo de catalizador, en la etapa de terminación, son un tipo de insaturaciones que quedan fuera de la estructura cristalina pudiendo ser los precursores de la degradación inducida por plasma. Como se observa en la Figura I.69 no existe una correlación directa de la CL obtenida después de ambos tratamientos con la viscosidad intrínseca.

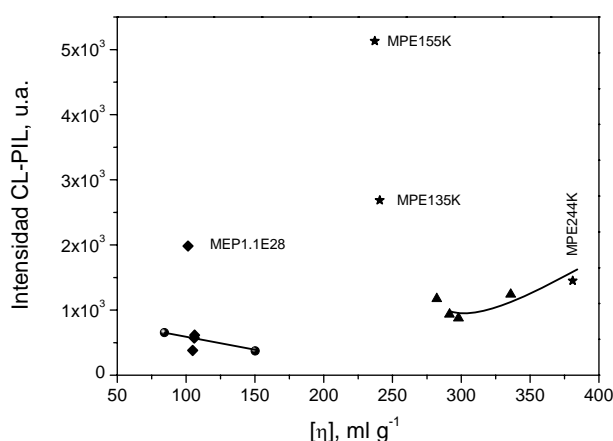


Figura I.69. Evoluciones de la intensidad CL con la viscosidad intrínseca calculada por viscosimetría. El segundo tratamiento se comporta de manera semejante al primero. (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Se distinguen dos regiones claramente diferenciadas: los polipropilenos y copolímeros ricos en polipropileno, en azul, muestran una disminución ligera de la intensidad de CL-PIL al aumentar el peso molecular, con la salvedad de MEP1.1E28. Los etilenos o copolímeros ricos en etileno muestran una evolución en forma de campana invertida, de manera que los de peso molecular más bajo son los más quimioluminiscentes, y los de peso molecular intermedio, los que menos emiten. Esta dependencia y la dependencia de la intensidad CL-PIL con el porcentaje en etileno de la Figura I.69 son sospechosamente parecidas, lo que hace suponer la dependencia indirecta con un factor común. Ambos parámetros, concentración de etileno y M_V , influyen directamente sobre la cristalinidad que podría ser el factor determinante del nivel de emisión de CL.

Influencia de la cristalinidad: En la Figura I.70 se representa la correlación que existe entre el % peso de cristalinidad de las muestras antes de las descargas, con los valores de intensidad de CL. Para ambas descargas (la segunda da lugar a resultados similares a la primera) se observa que la intensidad de CL es dependiente del contenido en cristalinidad global. En el conjunto de las dos familias, hasta el 40 % en peso de cristalinidad, la intensidad CL-PIL prácticamente no se modifica; sin embargo, a partir del 40 % la intensidad depende fuertemente del contenido en cristalinidad. La insensibilidad de la CL-PIL con la cristalinidad hasta valores en torno al 40 % y posterior rápido incremento de la intensidad parece indicar que es más bien la interfase cristal-amorfo que la propia cristalinidad la fracción de polímero relacionada con las elevadas intensidades de CL-PIL. Hay que tener en cuenta que en el interior de los cristales no existe oxígeno, por que la CL-PIL no puede proceder de la fracción cristalina en sí misma, sino de regiones asociadas a ella.

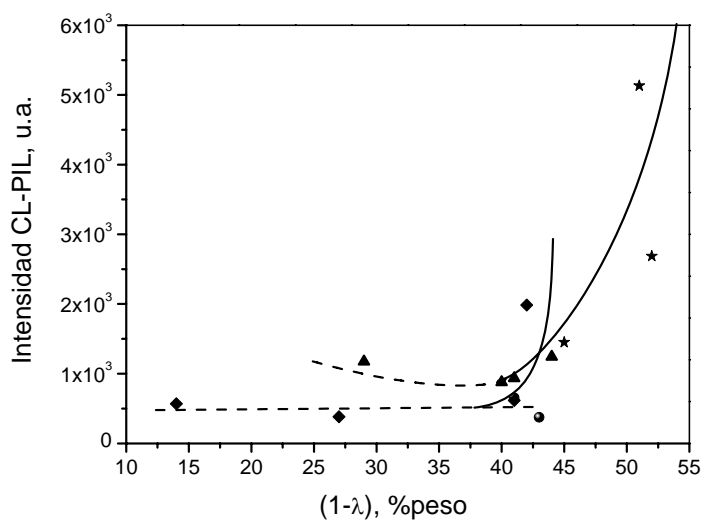


Figura I.70. Intensidad de CL de la PIL en función de la cristalinidad global de los copolímeros. (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Sucede lo mismo cuando se representa la intensidad de fosforescencia frente a la cristalinidad (Figura I.71).

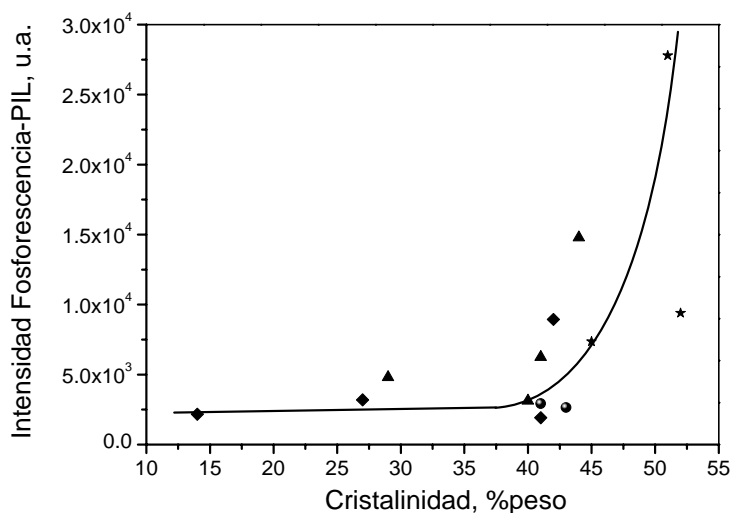


Figura I-71. Intensidad de fosforescencia registrada de la primera componente del espectro de la PIL en función de la cristalinidad global. (●) MPP, (◆) MEP ricos en propilenos, (▲) MEP ricos en etileno y (★) MPE

Como se expuso anteriormente el aumento en la intensidad de CL-PIL se debe o bien a la formación de un mayor número de carbonilos incluyendo un mayor número de carbonilos aislados, o únicamente a la formación de un mayor número de carbonilos

aislados o a la formación de carbonilos con mayor rendimiento cuántico de emisión, por ejemplo por generarse en entornos de movilidad local reducida. Hay que recordar que la formación de carbonilos requiere de oxígeno, y que el único oxígeno disponible es el oxígeno molecular que permanece disuelto en la muestra tras el proceso de evacuación, además del que existe químicamente unido a la cadena polimérica en forma de hidroperóxidos. En este sentido es también importante recordar que concentraciones sustanciales de oxígeno molecular pueden “apagar” la emisión de fosforescencia.

Los experimentos de Lacey y Dudler^{99,100} demostraron que la oxidación de las poliolefinas se inicia en las regiones adyacentes a los cristales, utilizando para esta demostración el registro de la quimioluminiscencia en modo imagen. Estos resultados apoyan la idea de que la oxidación está especialmente favorecida en la interfase y su región adyacente debido a varias razones. En primer lugar, es la región que mecánicamente se encuentra más tensionada, por otra parte, en ella se acumulan defectos (extremos de cadena, hidroperóxidos, interrupciones configuracionales o en composición de la isotacticidad) y O₂ que no ha podido ser eliminado con el tratamiento a vacío.

6.2.5. Conclusiones

1. Para los homopolímeros y copolímeros sintetizados en el laboratorio, la PIL contiene fosforescencia, CL y recombinación radiativa de cargas.
2. La longitud de onda de la CL refleja el grado de oxidación del entorno en el que se generan los C=O.
3. La intensidad de la CL no depende tanto de la estructura primaria, secundaria o terciaria de la poliolefina como de la morfología semicristalina y de la cantidad de la interfase, de tal manera que cuanto mayor es su fracción, mayor es la intensidad de la emisión.
4. En las conclusiones anteriormente expuestas no se observan diferencias cualitativas notables entre el polietileno, el polipropileno y sus copolímeros en cuanto a los procesos

contenidos en la PIL ni a la dependencia de la intensidad de CL-PIL con la morfología semicristalina.

5. Los tratamientos plasma de este tipo, al depender de la concentración de oxígeno (molecular o en forma de peróxidos) *in situ*, no son completamente inespecíficos ni homogéneos, y las zonas más modificadas se localizan en las interfases cristal-amorfo.

7. Propiedades de Transporte de Gases

7.1. Introducción

Una membrana es una barrera semipermeable a través de la cual puede darse transporte de masas si existe un gradiente de concentración adecuado^{163,164}. Las membranas se dividen en densas y porosas. En las primeras el transporte ocurre a través de la propia matriz, mientras que en las porosas el transporte ocurre, no a través de la matriz, sino a través de los poros que existen en la matriz. En una membrana densa sometida a un gradiente de presión, el transporte de moléculas consta de tres etapas bien diferenciadas:

- Sorción de las moléculas de gas en la zona de la membrana en contacto con la alimentación o zona de alta presión.
- Difusión de las moléculas de gas a través de la membrana.
- Desorción de las moléculas de gas en la otra cara de la membrana.

Todas estas etapas están afectadas por el estado físico-químico del polímero: estado cristalino, estado vítreo y estado de fluido viscoso.

En determinadas condiciones la difusión de gases a través de membranas está descrita por las leyes de Fick quien estableció una relación entre el flujo del gas J y el gradiente de concentración ∇c que se conoce como *la primera ley de Fick*:

$$J = - D \nabla c \quad (16)$$

donde D es una constante de proporcionalidad entre el gradiente de concentración ∇c y el flujo de gas J y está relacionado con la facilidad de los átomos o moléculas individuales del penetrante para moverse a través de la matriz. También se conoce como coeficiente de difusión o difusividad y se expresa, generalmente, en cm^2/s .

Si suponemos dos planos x y $x+\delta x$ en la membrana, puesto que, tanto la densidad de flujo J como la concentración c cambian con la posición y el tiempo (x y t), la variación de la concentración en esa zona de la membrana será:

¹⁶³ R. E. Kesting, A. K. Fritzsche. *Polymeric Gas Separation Membranes*. New York: John Wiley and Sons, Inc. (1993).

¹⁶⁴ J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford: Oxford University Press (1975).

$$dc = \frac{J\delta t - \left[J + \left(\frac{\partial J}{\partial x} \right) \delta x \right] \delta t}{\delta x} \quad (17)$$

por lo tanto:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta J}{\delta x} \quad (18)$$

cuando $\delta x \rightarrow 0$ y $\delta t \rightarrow 0$ se obtiene:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (19)$$

teniendo en cuenta la ecuación 16 e introduciéndola en la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (20)$$

Esta ecuación, para sistemas ideales (homogéneos), queda de la siguiente forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (21)$$

La ecuación 21 se conoce como *la segunda ley de Fick de la difusión*. Si se cumple la ley de Henry de la solubilidad, entonces $c=S \times p$, donde S es el coeficiente de solubilidad y p la presión parcial del gas. S, al igual que D son constantes y su producto también lo es. Se define la solubilidad como el producto del coeficiente de difusión y el coeficiente de solubilidad.

Si suponemos que el coeficiente de difusión es constante en la coordenada x y en el tiempo, la primera ley de Fick (16) se puede integrar resultando en el estado estacionario:

$$J = P \frac{p_a - p_b}{L} \cong P \frac{p_a}{L} \quad (22)$$

donde p_a y p_b son, respectivamente, la presión en ambas caras de la membrana de espesor L , y P es la constante de permeabilidad del material y determina la densidad de flujo a través de la membrana una vez alcanzado el estado estacionario. Normalmente, la permeabilidad se expresa en Barrers, cuya unidad se define como:

$$\text{Barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \times \text{cm}}{\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg}} \quad (23)$$

Tanto el coeficiente de difusión como el de solubilidad dependen de la temperatura, aunque de forma diferente. La solubilidad depende de la temperatura a través de la ley de Van't Hoff.

$$S = S_0 e^{-\frac{\Delta H_m}{RT}} \quad (24)$$

El calor de sorción es la suma del calor de mezcla y del calor de condensación $\Delta H_s = \Delta H_m + \Delta H_c$, de manera que la solubilidad S depende de la condensabilidad del gas (calor de condensación), de las interacciones entre el polímero y el gas (calor de mezcla) y de la morfología del polímero (grado de cristalinidad, orientación, etc.). Según el calor de mezcla positivo o negativo, y según sea el valor del calor de condensación, el calor de sorción puede ser positivo o negativo, por lo tanto la solubilidad, según los casos aumentará o disminuirá con la temperatura. Siempre y cuando estemos lejos de transiciones o relajaciones del polímero, el coeficiente de difusión dependerá de la temperatura a través de una ley tipo Arrhenius en la que interviene una verdadera energía de activación, por lo que siempre es positiva, y el coeficiente de difusión siempre aumenta con la temperatura.

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad (25)$$

El coeficiente de difusión D es un término cinético relacionado con la probabilidad de que el penetrante salte entre los huecos de la matriz polimérica. Esta probabilidad depende del tamaño de los huecos de la matriz y su número y distribución (volumen libre) y de la movilidad de las cadenas, que abre con mayor o menor frecuencia canales por los que las moléculas pueden saltar de un hueco a otro. Depende por tanto, del tamaño del gas, de la morfología del polímero, del volumen libre y de la movilidad de las cadenas poliméricas. Existe un buen número de referencias en que se estudia la dependencia de los coeficientes de difusión con la estructura de los polímeros, tanto en nuestro grupo de investigación^{165, 166} como fuera de él, por ejemplo los trabajos de S.A Stern¹⁶⁷, J. de Abajo¹⁶⁸ o BD Freeman¹⁶⁹.

7.2. Experimental

El gran número de gases y materiales de interés requiere también un gran número de técnicas experimentales para la medida de las propiedades de transporte^{170, 171}. Las técnicas de flujo son las más utilizadas en el caso de difusión física, cuando la especie que difunde no interacciona con el material. La base de todos los métodos experimentales de flujo es esencialmente la misma. Se forma una barrera entre el gas cuyos coeficientes de transporte se van a medir y el detector. Se aplica vacío a ambos lados de la muestra y se termostatiza la misma. A continuación, se introduce el gas a una presión conocida en uno de los lados de la muestra. El flujo de gas a través de la muestra depende inicialmente del tiempo, hasta que se adquiere el estado estacionario de gradiente de concentración. El método de flujo implica la determinación de la velocidad con que aumenta la presión en el lado de baja presión de la membrana o la velocidad con que desciende la presión en el lado de alta presión de la membrana.

Con el dispositivo descrito en la Figura AP-7 (pág. 243), se obtuvieron los coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusividad de las membranas para el oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, metano, etano y etileno a una temperatura de 35

¹⁶⁵ P. Tiemblo, J. Guzmán, E. Riande, C. Mijangos, H. Reinecke. *Polymer*, **42(11)**, 4817 (2001).

¹⁶⁶ P. Tiemblo, J. Guzmán, E. Riande, C. Mijangos, M. Herrero, J. Espeso, H. Reinecke. *J. Pol. Sci. Polym. Phys.*, **40(10)**, 964 (2002).

¹⁶⁷ S. A. Stern. *Journal of Membrane Science*, **94**, 1 (1994).

¹⁶⁸ J. Espeso, A. E. Lozano, J. G. de la Campa, J. de Abajo. *Journal Of Membrane Science*, **280 (1-2)**, 659 (2006).

¹⁶⁹ H. B. Park, C. H. Jung, Y. M. Lee. *Science*, **318**, 254 (2007).

¹⁷⁰ J. E. Shelby, Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts. ASM International (1996).

¹⁷¹ P. Tiemblo, M.F. Laguna, F. García, J.M. García, E. Riande, J. Guzmán. *Macromolecules*, **37**, 4156 (2004).

°C. Una vez que se han llevado a cabo los experimentos de permeación de las membranas se obtienen curvas como la que se muestra en la Figura I.72.

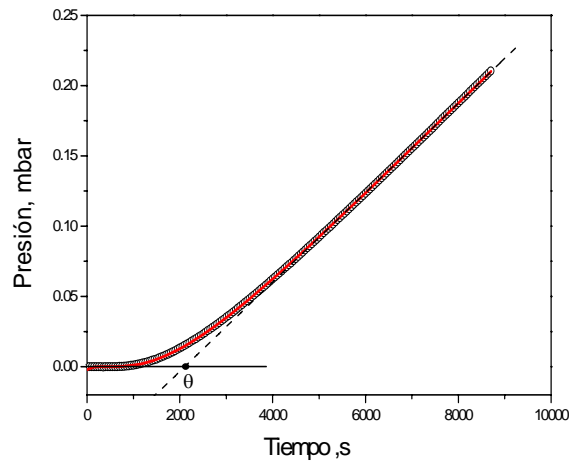


Figura I-72. Evolución de la presión de CO₂ con el tiempo en la cámara de baja presión, a 35 ° C para el M65K21. Curva experimental (o), ajuste de la curva (—), extrapolación a P=0 de la recta en el estado estacionario (- - -).

Esta representación refleja el incremento de presión del gas permeado en la zona de baja presión en función del tiempo. La gráfica muestra inicialmente una curva cuya pendiente se incrementa con el tiempo hasta que se establece un gradiente de concentración del gas a través de la membrana (estado transitorio). A continuación, la pendiente alcanza un valor constante con el tiempo lo que indica que se ha alcanzado el estado estacionario del proceso de permeación. El estado transitorio y estacionario están gobernados, respectivamente, por la segunda y la primera ley de Fick (ecuaciones 16 y 21 respectivamente). Los coeficientes de permeabilidad y difusión se calculan a partir de esta curva de dos formas distinta:

a) mediante la extrapolación de la línea recta en el estado estacionario hasta el eje de abscisas (tiempos) se obtiene el tiempo de retardo θ necesario para alcanzar el estado estacionario, tiempo que está relacionado con el coeficiente de difusión D mediante la ecuación 26. El experimento debe ser lo suficientemente largo para asegurar que el estado estacionario se ha alcanzado.

$$D = \frac{L^2}{6\theta} \quad (26)$$

el espesor de la membrana L se expresa en cm, el tiempo de retardo θ en segundos y el coeficiente de difusión D en cm²/s.

La permeabilidad P se obtiene a partir de la pendiente de la recta del estado estacionario (dp/dt). Si combinamos la ecuación 22 con la expresión:

$$J = \frac{dn}{Adt} = \frac{V}{ART} \frac{dp}{dt} \quad (27)$$

donde n es el número de moles de gas que pasa a través de la membrana, V es el volumen de la zona de baja presión y A es el área de la membrana, se obtiene la siguiente ecuación para el coeficiente de permeabilidad P :

$$P = \frac{273}{76} \left(\frac{VL}{ATp_a} \right) \frac{dp}{dt} \quad (28)$$

donde V (volumen de la cámara de baja presión) se expresa en cm^3 , A es el área efectiva de la membrana en cm^2 , p_a es la presión de gas que se introduce en la cámara de alta presión en mbar, dp/dt es la pendiente de la parte lineal de la curva presión-tiempo (mbar/s) y T es la temperatura del experimento en Kelvin. La permeabilidad P se expresa en barrers (ecuación 23).

b) mediante el ajuste de las curvas de presión a la ecuación 29 obtenida de la integración de las leyes de Fick.

$$\frac{Q_t}{LC_1} = \frac{Dt}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{-\frac{(Dn^2\pi^2t)}{L^2}} \quad (29)$$

Q_t es la cantidad de gas que atraviesa la membrana y C_1 es la concentración de gas en la zona de alta presión. El coeficiente de difusión se obtiene directamente del ajuste a esta ecuación en cm^2/s . La solubilidad S se calcula con la ecuación:

$$S = 522.7 \frac{C_1}{TLp_a} \quad (30)$$

donde la presión p_a se debe expresar en bar, el espesor L en μm y la temperatura en Kelvin. El coeficiente de solubilidad S se obtiene en $\text{cm}^3 \text{ gas} / \text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$. El valor 522.7 depende de la configuración del equipo.

La ecuación 29 se emplea también para verificar que el incremento de presión con el tiempo corresponde a un proceso de difusión fickiano a través de una membrana densa. Los coeficientes de difusión obtenidos de las curvas de flujo experimentales, apartado a), y los obtenidos por el ajuste de dichas curvas a la ecuación 30, apartado b), pueden compararse para comprobar que el flujo de gas viene regido por las ecuaciones anteriormente descritas.

Los polímeros cuyas propiedades de transporte han sido medidas aparecen en la Tabla I-28. Todos los experimentos se han efectuado a 35 °C y 1 bar de presión.

Tabla I-28. Coeficientes de difusión en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \cdot 10^7$ de los polímeros estudiados en este capítulo

Muestra	1- λ % peso	D (O ₂)	D (N ₂)	D (CH ₄)	D (CO ₂)	D (CH ₂ =CH ₂)	D (CH ₃ -CH ₃)
M65K21	29	3.10	1.80	0.87	1.80	0.30	0.16
MEP3.3E43	61	2.80	-	0.58	1.70	0.31	0.16
MEP5.1E28	37	3.00	1.10	0.70	1.90	0.36	0.21
MEP6.1E13	49	3.10	-	1.00	2.10	0.40	-
MEP10.1E10	17	4.60	3.00	1.28	2.70	0.60	0.35
MEP11.1E9	15	4.55	3.50	1.50	2.54	0.74	0.43
MEP11.8E9	20	6.10	5.20	1.50	3.30	0.84	0.46
MPE192K	50	5.50	4.90	2.50	4.30	1.30	0.83

7.3. Resultados y Discusión

Se han estudiado las propiedades de transporte de seis copolímeros ricos en propileno, de un polipropileno y de un polietileno, todos ellos sintetizados en el laboratorio con catalizadores metalocénicos. Las condiciones de la síntesis de estos homopolímeros y copolímeros figuran en las Tablas I-2, I-3 y I-5 y las características aparecen recogidas en la página 22.

Se han estudiado los coeficientes de difusión de helio, oxígeno, nitrógeno, metano, dióxido de carbono, etano y etileno. En la Figura I-73 aparecen los coeficientes de difusión de oxígeno, metano, dióxido de carbono, etano y etileno. No aparecen los coeficientes de difusión del helio, pues no ha sido posible determinarlos experimentalmente por ser muy elevados, y no aparecen los del nitrógeno por ser, como ocurre muy frecuentemente, muy similares a los del dióxido de carbono.

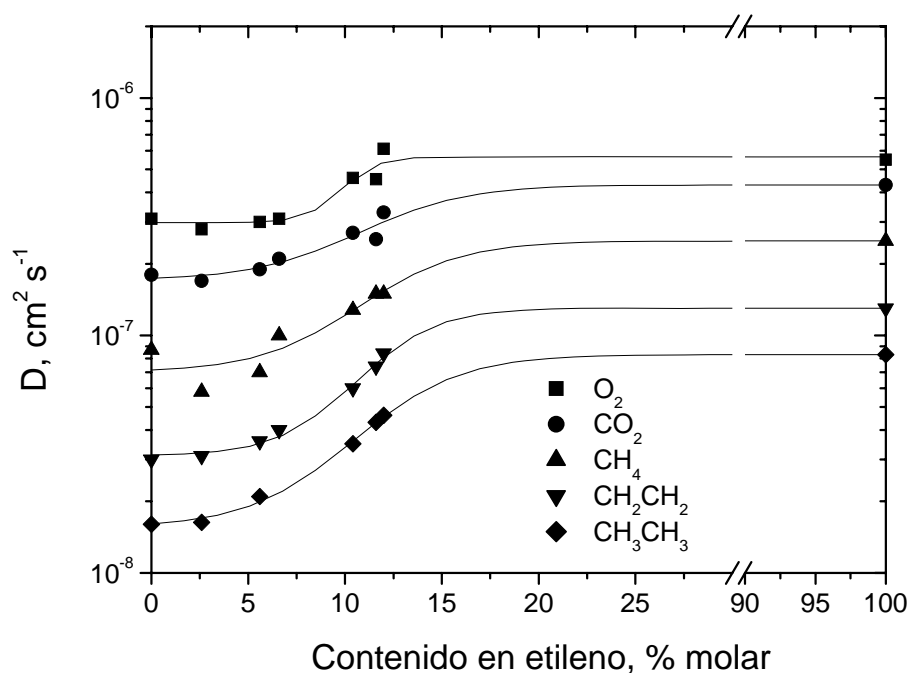


Figura I-73. Coeficientes de difusión medidos a 35 °C y 1 bar en los copolímeros y homopolímeros en función del contenido en unidades etilénicas

Como puede verse en la figura el orden en los coeficientes de difusión es el siguiente: $D(\text{O}_2) > D(\text{CO}_2) > D(\text{CH}_4) > D(\text{CH}_2\text{CH}_2) > D(\text{CH}_3\text{CH}_3)$. Este orden es exactamente el orden del diámetro viscoso de los correspondientes gases, que es el resultado que cabe esperar dado que la difusión en membranas densas ocurre tanto más rápido cuanto menor es el tamaño de la molécula. Los valores absolutos de los coeficientes son también muy razonables, pues tanto los del MPP como del MPE están en el intervalo de valores que aparecen en la literatura para estas poliolefinas^{172,173} que al ser sintetizadas por vía metalocénica, dan como resultado cadenas más desprovistas de defectos que permiten un mejor empaquetamiento, y por tanto coeficientes más bajos en término medio que los de sus homólogas sintetizadas con catalizadores Ziegler-Natta.

El resultado de verdadero interés y originalidad es la variación de los coeficientes de difusión en función del contenido en unidades etilénicas de cada uno de los copolímeros. El MPP muestra, como cabe esperar, los coeficientes de difusión más bajos para todos los gases; el MPE los valores más altos. Esto es así debido a la mayor movilidad molecular de la fase amorfa del polietileno en comparación con el

¹⁷² J. Y. Moisan en: “*Polymer Permeability*”, J. Comyn, Ed., Elsevier, London (1985).

¹⁷³ J. Crank, G. S. Parck en: “*Diffusion in Polymer*”, Academic Press, London (1968).

polipropileno, pues como puede verse en la Tabla I-28, la cristalinidad del MPE es mucho mayor que la del MPP. La incorporación de unidades etilénicas a la cadena de propileno hasta valores cercanos al 7% no produce prácticamente ningún aumento de los coeficientes de difusión de los gases. Sin embargo a partir del 7 % y hasta el 12 % de unidades etilénica, se produce un aumento sigmoidal importante (del 100 % aproximadamente) de los coeficientes de difusión de todos los gases, de manera que el copolímero con el 12 % de unidades etileno muestra coeficientes que son prácticamente idénticos a los del polietileno.

En la Tabla I-28 se aprecia que la cristalinidad de las distintas muestras no puede ser más que parcialmente responsable del aumento en los coeficientes de difusión. Cabe recordar que los copolímeros que contienen cerca del 10 % de unidades etilénicas muestran una disminución espectacular de la relajación α (Tabla I-18, pág. 49). Parece por ello que ese aumento sigmoidal de los coeficientes de difusión responde al efecto conjunto de disminución de la cristalinidad, modificaciones importantes en la naturaleza de la interfase cristal-amorfo, y a la flexibilización y disminución de T_g de la fase amorfa producido como consecuencia de la adición de unidades etilénicas. Se trata de un cambio en la naturaleza del material que ocurre de manera abrupta al incorporar alrededor de un 10 % de unidades etileno.

Además de ser interesante por si mismo, este conjunto de resultados es fundamental en el contexto de esta Memoria, en la que se estudian procesos de degradación oxidativa. Hay que destacar que los copolímeros que muestran los mayores valores de coeficientes de difusión son también aquellos en los que se observan los máximos valores de concentración de especies luminiscentes (Tabla I-23, pág.74). Ambos efectos están relacionados al menos parcialmente con variaciones estructurales de la interfase cristal-amorfo, como indica el hecho de que se trate de polímeros en los que desaparece por completo la relajación α .

7.4. Conclusiones

1. El aumento de los coeficientes de difusión de todos los gases estudiados con la incorporación de unidades etileno en la cadena de propileno, no se produce de manera gradual sino abrupta en las proximidades del 10 % molar de unidades etileno, por lo que este aumento se ha atribuido a un efecto conjunto de disminución de fracción cristalina, cambio en la naturaleza de la interfase cristal-amorfo e incremento de la movilidad local

y segmental de la fase amorfa como consecuencia de la incorporación de etileno. Esto significa que las propiedades de transporte en estos copolímeros dependen por un lado directamente de la microestructura de la cadena (estructura primaria) y por otra de la morfología, que a su vez depende también de la microestructura de la cadena.

CAPÍTULO II
MATERIALES NANOCOMPUESTOS
DERIVADOS DE POLIETILENO

1. Introducción

Cuando se realiza una cuidadosa revisión en la literatura existente sobre las propiedades, el procesado o los distintos comportamientos de nanocompuestos basados en polietileno, o cuando se trabaja durante un largo periodo en la preparación, caracterización y estudio de las propiedades de esta nueva clase de materiales, se observan comportamientos semejantes en la modificación de determinadas propiedades por la presencia de la partícula inorgánica. Un ejemplo claro es la conexión directa entre las propiedades dieléctricas y las propiedades mecánicas observada por muchos investigadores, de manera que los compuestos con módulos elásticos altos presentan también elevados valores de resistencia eléctrica^{1,2} sin que de momento se comprenda bien por qué.

Merece la pena leer con tranquilidad estas dos revisiones, la primera sobre propiedades mecánicas en polímeros semicristalinos y la segunda sobre las propiedades eléctricas en nanocompuestos poliméricos. En la primera revisión, de 1984, se estudian los fallos de la microestructura producidos en las regiones inter e intraesferulíticas, centrándose en tres importantes puntos: i) el papel del tamaño de la esferulita como una incompatibilidad limitante, ii) la relación entre el borde de la esferulita y el rendimiento intraesferulítico como promotores del fallo del material y iii) competencia entre fractura localizada (inter-esferulítica) o dispersa (intra-esferulítica). En lo que respecta a las propiedades eléctricas, J. M. Schultz señala que para el polipropileno, al ir aumentando de una manera controlada el tamaño de la esferulita, disminuye la resistencia eléctrica medida como el tiempo transcurrido hasta la ruptura dieléctrica del material a un campo eléctrico constante^{1,3}. Los factores responsables de este fallo en la propiedad pueden ser tanto impurezas como huecos que se generan en los bordes de las esferulitas. Por lo tanto, la estructura de la esferulita es crucial en ambas propiedades, tanto la mecánica como la eléctrica. La región amorfa del polímero, su volumen libre, las regiones de baja densidad y la microestructura de la cadena también juegan un papel importante en el rendimiento de ambas propiedades.

La relación de estas consideraciones con los nanocompuestos poliméricos es doble: por un lado, tanto la fracción como la naturaleza de la estructura cristalina pueden cambiar extraordinariamente cuando se incorporan partículas inorgánicas, y por

¹ J.M. Schultz. *Polymer Engineering and Science*, **24**(1), 770 (1984).

² T. Tanaka. *IEEE Trans Dielect. Electr. Insul.*, **12**, 914 (2005).

³ B. V. Ceres, J. M. Schultz. *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 4183 (1984).

otro lado, las rígidas y duras nanopartículas juegan, desde ciertos puntos de vista, papeles similares a los cristales. De nuevo, como en el caso de las uniones entre esferulitas, la interfase entre las partículas y el polímero parece ser crucial. Mientras un gran número de autores creen que la modificación de la estructura del polímero y su comportamiento está principalmente causada por la interacción entre las partículas y el polímero²⁻⁷, es decir, por el desarrollo de una fracción muy considerable de polímero interfacial, otros imaginan que todo el polímero que forma parte de un nanocompuesto muestra su propio comportamiento debido a características estructurales particulares que pueden sufrir modificaciones importantes si se manifiestan interacciones fuertes o débiles con las partículas. Muchos autores han encontrado fuertes correlaciones entre polímeros en nanocompuestos y polímeros en películas finas⁸. Otros han encontrado indicaciones de que algunos polímeros mantienen la estructura de su cadena y su morfología a pesar de la presencia de la carga⁹. Finalmente, otros visualizan el nanocompuesto como una disolución sólida de partículas en el seno de un polímero, partículas de dimensiones del mismo orden de magnitud que las dimensiones moleculares del polímero.

Para intentar abordar este tipo de cuestiones, se estudia un simple nanocompuesto con matriz de PE y cargado con tres tipos de partículas inorgánicas, de geometría bien definida y diferente: silicatos fibrosos y laminares y nanopartículas esféricas de sílice, adecuadamente organofilizados para obtener pequeños dominios y una buena dispersión. Se estudia rigurosamente la matriz polimérica en todos los nanocompuestos, para comprender el efecto producido en el polímero al introducir la carga inorgánica, invirtiendo grandes esfuerzos en la caracterización de la fase amorfa, de la estructura conformacional de la cadena y de la morfología cristalina.

En estos últimos años los materiales nanocompuestos polímero-silicato, han sido de un gran interés tanto industrial como académicamente, ya que se han obtenido materiales con unas modificaciones importantes en las propiedades finales cuando son comparados con sus polímeros de partida o con materiales convencionales micro- y macro-compuestos. Estas mejoras en las propiedades incluyen, por ejemplo, aumentos

⁴ P. M. Ajayan, P. V. Braun, L. S. Schadler en *Nanocomposites Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag, GmbH&Co. KgaA, Weinham (2003).

⁵ H. D. Wagner, R. A. Vaia. *Materials Today*, **7(11)**, 38, (2004).

⁶ T. Tanaka, G. C. Montanari, R. Mülhaupt. *IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.*, **11(5)**, 763 (2004).

⁷ T. J. Lewis. *IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.*, **1**, 812 (2004).

⁸ S. Sen, Y. Xie, S. K. Kumar, H. Yang, A. Bansal, D. L. Ho, L. Hall, J. B. Hooper, K. S. Scheizer. *Physical Review Letters*, **98**, 128302 (2007).

⁹ R. Nowacki, B. Monasse, E. Piorkowska, A. Galeski, J. Haudin. *Polymer*, **45**, 4877 (2004).

considerables en el módulo elástico, mayores estabilidades térmicas, mayor tiempo de retardo a la llama, superiores prestaciones como aislantes eléctricos, en propiedades barreras e incrementos en la biodegradabilidad en polímeros biodegradables. Por otra parte, también ha suscitado mucho interés la teoría y simulación de este tipo de materiales para la mejora en el procesado y las propiedades y han sido también considerados para ser sistemas modelo en el estudio de estados y dinámicas de polímeros en medios ambientales específicos, los cuales son de mucha importancia en muchos campos de la industria¹⁰, como por ejemplo, adhesión, fabricación, catálisis, etc.

Las propiedades de los nanocompuestos dependen fundamentalmente, de los siguientes factores, todos ellos íntimamente relacionados con sus características morfológicas:

1. Características y propiedades de la matriz en el nanocompuesto.
2. Características y propiedades de la nanocarga en el nanocompuesto.
3. Naturaleza de la interfase entre ambas.

La interfase entre la matriz polimérica y la nanopartícula orgánicamente modificada parece ser responsable de gran parte de las modificaciones de las propiedades de estos materiales. Pequeños porcentajes en peso de silicato, apropiadamente dispersos dentro de la matriz, crean una mayor relación área-superficie para la interacción interfacial polímero-carga que en un composite convencional. Sin embargo, es cada vez más evidente que la presencia de la nanocarga puede producir grandes cambios en la estructura del polímero que no participa en la interfase, cambios que pueden ocurrir tanto en la fase cristalina como en la fase amorfa del polímero, y que pueden ser responsables de toda o parte de la modificación de propiedades que se observan en el nanocompuesto respecto del polímero. Esta será de hecho la filosofía de trabajo de este Capítulo II de la Memoria, la identificación de modificaciones estructurales en el polímero, no necesariamente en el polímero interfacial, y su implicación en las propiedades finales del material compuesto. En este sentido, y para la consecución de los objetivos del trabajo, es fundamental elegir con criterio un único método de procesado, y elegir un método que permita estudios comparativos con la matriz polimérica sin cargar.

¹⁰ T. Engelhardt. *Industrial Minerals: A World of Possibilities - From quarry to high-tech*, Brussels (2002)

Aunque la química para la obtención de nanocompuestos poliméricos, cuando son mezclados con silicatos apropiadamente modificados, sea un campo donde existe una extensa bibliografía, hay dos grupos cuyos hallazgos han marcado crucialmente esta área de la Ciencia de Materiales, a finales del siglo pasado. Uno, el grupo de investigación de Toyota, donde se obtuvieron grandes mejoras en las propiedades térmicas y mecánicas de nanocompuestos de nylon 6 con montmorillonita^{11,12} sintetizados por polimerización *in situ* y el otro el grupo de investigación de las Fuerzas Armadas de USA, liderado por el Dr. Richard A. Vaia, donde se avanzó significativamente en la obtención de nanocompuestos poliméricos sin necesidad de uso de disolventes orgánicos¹³. El Dr. Vaia observó que este tipo de materiales podían obtenerse usando cualquier tipo de matriz polimérica, con propiedades muy mejoradas con respecto al polímero de partida y con una relación coste-eficacia interesante.

Las diferentes técnicas usadas en la preparación de los nanocompuestos poliméricos y su caracterización físico-química han variado significativamente desde sus comienzos hasta la actualidad. De los tres grupos principales de métodos que se siguen para la preparación de materiales nanocompuestos, el mezclado del polímero o pre-polímero en disolución, la síntesis del polímero en presencia de la carga (polimerización *in situ*) en reactores de polimerización y el método de mezclado en fundido, se ha elegido este último para el procesado de los materiales que se estudian en esta Memoria, por ser específico de polímeros, ser un método compatible y favorable económicamente para la industria y respetuoso con el medio ambiente por la ausencia de disolventes orgánicos. Este método implica la mezcla del polímero y las cargas inorgánicas, bajo cizalla, trabajando alrededor del punto de reblandecimiento del polímero.

Desde el punto de vista del rigor en las comparaciones, hay que destacar que el mezclado en fundido es el único método de procesado que permite una comparación correcta de las propiedades del polímero que forma parte del nanocompuesto y del polímero puro. Es bien sabido que la polimerización *in situ* produce frecuentemente alteraciones en el transcurso de la polimerización que pueden conducir por ejemplo a variaciones en los pesos moleculares o en la microestructura de la cadena polimérica del

¹¹ A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).

¹² Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).

¹³ R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis. *Chem. Mater*, **5**, 1694 (1993).

polímero sintetizado en presencia de la carga respecto del polímero sintetizado solo. Por otra parte, en el caso del empleo de disolventes, son también bien conocidas las enormes dificultades e incluso en ocasiones imposibilidad de eliminar por completo el disolvente empleado, siendo las trazas de pequeñas moléculas una de las causas de mayores modificaciones de las propiedades de un polímero (e.j plastificantes).

2. Materiales

2.1. Matriz Polimérica

Para la preparación de los materiales compuestos se utiliza polietileno (PE) como matriz polimérica. El polietileno (PE) es un polímero termoplástico cuya unidad monomérica es el etileno. Su producción se remonta al año 1935, cuando en Inglaterra se polimerizó a alta temperatura y presión extremadamente elevada. Fue durante los años 1951-52 cuando K. Ziegler desarrolló un procedimiento de polimerización del polietileno sin presión, recurriendo a catalizadores mixtos. En 1954 la empresa Hoechst® emprendió la producción de PE por este procedimiento. Actualmente para la producción del PE se utilizan los procedimientos generalizados de alta presión y el de baja presión.

Las matrices poliméricas que se utilizan para el estudio han sido un LDPE Alcudia® 003 y un HDPE Alcudia® 6006 suministrados por Repsol YPF en forma de grana. El LDPE es un polímero termoplástico sintetizado en reactor autoclave y está indicado para la producción de películas por extrusión tubular y plana. Combina una notable fiabilidad de procesado con buenas propiedades mecánicas y ópticas. No contiene aditivos. Las propiedades generales de este polímero se muestran en la Tabla II-1.

El HDPE es otro termoplástico *commodity* diseñado para su utilización en moldeo por soplado. Este tipo de polietileno contiene un paquete de antioxidantes que le refuerza ante la degradación térmica. Tiene excelentes propiedades en extrusión y procesos de esterilización gracias a su buen comportamiento viscoelástico. Sus características le confieren alta resistencia al impacto. Las propiedades generales de este HDPE se muestran en la Tabla II-2.

Tabla II-1. Ficha técnica del LDPE Alcudia®003 proporcionada por Repsol YPF

PROPIEDADES	MÉTODO	UNIDADES	VALOR
Generales			
Índice de fluidez (190 °C, 2.16 kg)	ISO 1133	g/10 min	2
Densidad nominal a 23 °C	ISO 1183	kg/m ³	920
Temperatura de reblandecimiento Vicat (con 10 N)	ISO 306	°C	91
Temperatura de fusión (1)	DSC	°C	111.6
Viscosidad Intrínseca (2)	Viscosimetría	ml/g	101.3
Película (3)			
Resistencia al impacto (F50)	ISO 7765-1	g	90
Resistencia al rasgado (Elmendorf) (DM/DT)	ISO 6383-2	cN	300/125
Resistencia a la tracción en el Punto de Rotura (DM/DT)	ISO 527-3	MPa	29/20
Resistencia a la tracción en el Punto de Fluencia (DM/DT)	ISO 527-3	MPa	10/10
Alargamiento en Punto de Rotura (DM/DT)	ISO 527-3	%	200/550
Coefficiente de fricción	ISO 8295	-	>0.5
Brillo (Reflexión especular a 45 °)	ASTM D-2457	%	60
Turbidez	ASTM D-1003	%	8

(1) Temperatura de fusión calculada por DSC.

(2) Viscosidad intrínseca calculada por viscosimetría en decalina a 135 °C.

(3) Película de 30 µm de espesor, relación de soplado 2.25:1 y altura de la línea de enfriamiento 40 cm.

Tabla II-2. Ficha técnica del HDPE Alcudia®6006 proporcionada por Repsol YPF

PROPIEDADES	MÉTODO	UNIDADES	VALOR
Generales			
Índice de fluidez (190 °C, 2.16 kg)	ISO 1133	g/10 min	0.6
Densidad nominal a 23 °C	ISO 1183	kg/m ³	956
Temperatura de reblandecimiento Vicat (con 10 N)	ISO 306	°C	129
Dureza	ISO 868	°	68
Temperatura de fusión (1)	DSC	°C	132.2
Viscosidad Intrínseca (2)	Viscosimetría	ml/g	188.9
Mecánicas			
Resistencia a la tensión	ISO 527	MPa	25
Alargamiento en Punto de Rotura	ISO 527	%	700
Módulo flexión	ISO 178	MPa	1400

(1) Temperatura de fusión calculada por DSC.

(2) Viscosidad intrínseca calculada por viscosimetría en decalina a 135 °C.

2.2. Cargas

Como cargas inorgánicas para la preparación de los materiales compuestos hemos utilizado tres: dos filosilicatos laminares (montmorillonita y fluorohectorita), un filosilicato fibroso (sepiolita) y una sílice pirogénica hidrófila. La fluorohectorita comercial organofilizada se ha utilizado sin posteriores modificaciones químicas, en

tanto que la montmorillonita, la sepiolita y la sílice pirogénica han sido modificadas orgánicamente en nuestro laboratorio.

Estructura de los filosilicatos empleados: La unidad estructural básica de los filosilicatos es un tetraedro de silicio y oxígeno (SiO_4)⁴⁻ que se une a otros compartiendo tres de sus cuatro oxígenos, formando capas tetraédricas, de extensión infinita y fórmula (Si_2O_5)²⁻. Estas capas tetraédricas constituyen su unidad fundamental. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos como muestra la Figura II-1b y II-1c. El silicio tetraédrico puede estar sustituido, en parte, por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas sustituciones isomórficas dan lugar a cargas libres. Los oxígenos sin compartir del cuarto vértice del tetraedro, se dirigen perpendicularmente a la capa y forman parte de una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos OH^- que se unen compartiendo las aristas (Figura II-1d y II-1e).

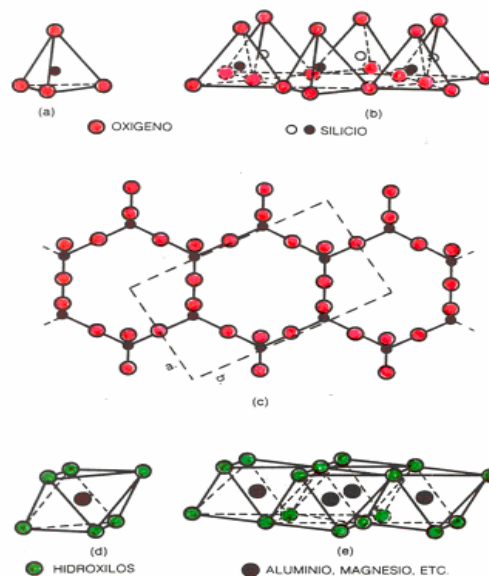


Figura II-1. Distribución de la unidad estructural básica en los filosilicatos.

La *montmorillonita* empleada es un filosilicato dioctaédrico del grupo de las esmectitas, formado por dos capas tetraédricas y una octaédrica denominadas trilaminares 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de la capa octaédrica más las dos tetraédricas se las denominan lámina y tiene un espesor entorno a 1 nm y unas longitudes que oscilan desde 0.5 nm hasta varias micras (Figura II-2). La unidad formada por una lámina más la interlámina se denomina unidad estructural. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}), contando en nuestro caso con mayor cantidad de cationes Na^+ como muestra su

fórmula empírica $(\text{Na}_{0.2} \text{Ca}_{0.1} (\text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10})$. Las láminas están unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, formando galerías.

La fluorohectorita es una esmectita trioctaédrica de tipo T:O:T cargada con un átomo de flúor interlaminar.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo todos los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. La mayor parte de las propiedades físico-químicas de estas arcillas derivan de esta morfología laminar, el pequeño tamaño de partícula (inferiores a 2 micras), así como de las sustituciones isomórficas entre las láminas que dan lugar a la aparición de nuevas propiedades en la arcilla.

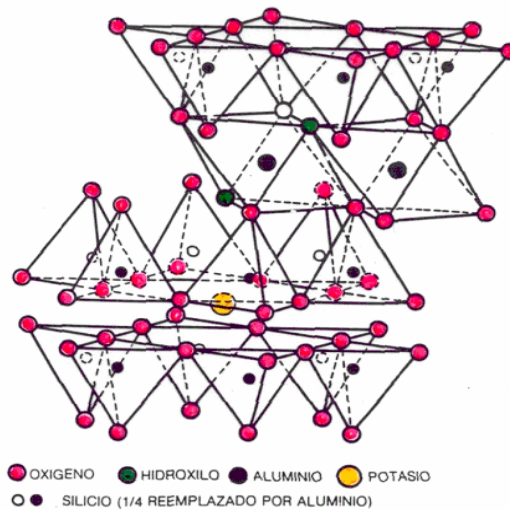


Figura II-2. Estructura ideal de un filosilicato 2:1

La *sepiolita*¹⁴ utilizada es un filosilicato trioctaédrico de tipo 2:1 pseudo-laminar de la familia de las paligorskitas. La sepiolita es una arcilla especial, cuya estructura química corresponde a la de un silicato de magnesio hidratado de fórmula general $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. De acuerdo con los trabajos descritos por Brauner y Preisinger en el año 1956¹⁵ su estructura está compuesta por varias capas de coordinación tetraédrica y octaédrica distribuidas de forma alternante (Figura II-3).

¹⁴ J. Santarén, A. Álvarez, *Química Hoy*, **54**, (1990).

¹⁵ K. Brauner, A. Preisinger. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **6**, 120 (1956).

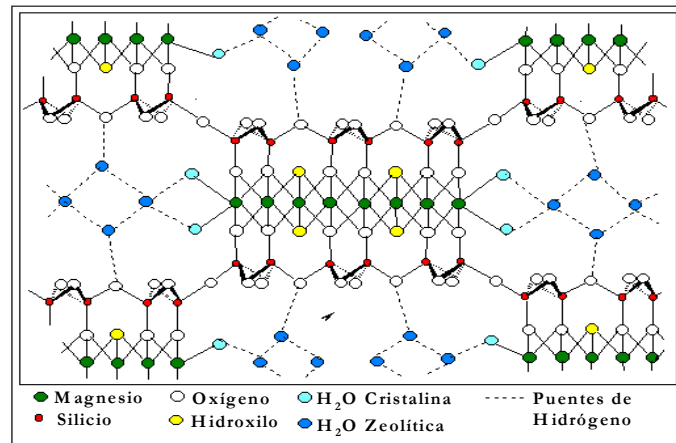


Figura II-3. Estructura cristalina de la sepiolita descrita por Brauner y Preisinger

La existencia de estas capas con distintos sistemas de cristalización¹⁶ se debe a la presencia de átomos de silicio y magnesio con un índice de coordinación diferente. En la Figura II-4 se ilustra la estructura cristalina con mayor detalle. Esta celda cristalina tan peculiar origina gran número de macro y micro-poros además de canales zeolíticos que permiten la adsorción de moléculas de distinta naturaleza y tamaño.

La morfología externa de la sepiolita es fibrosa como le ocurre también a la paligorskita. Estas fibras tienen propiedades tixotrópicas, es decir, cuando se encuentran en una emulsión son capaces de orientarse al ejercer sobre ellas una fuerza de cizalla constante, cualidad que proporciona numerosas aplicaciones industriales a esta arcilla.

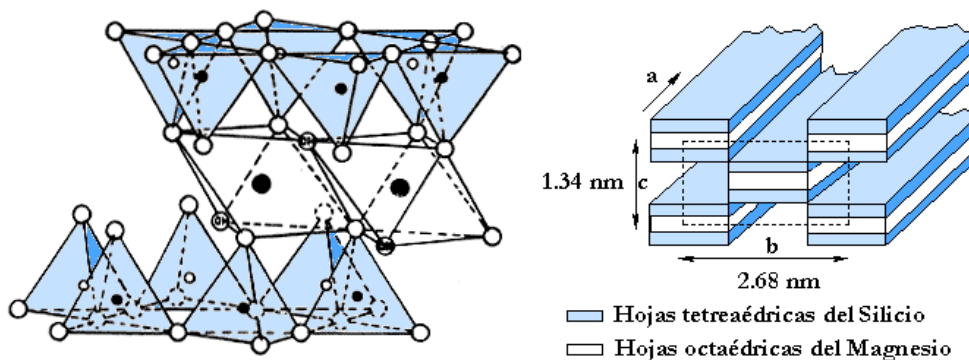


Figura II-4. Coordinación de las capas y disposición alternada con los parámetros de celdilla unidad

El método de purificación más inocuo para la sepiolita es la deshidratación a vacío durante 24 horas a 110 °C. De esta forma se eliminan las moléculas de agua adsorbidas sin alterar la estructura de las capas octaédricas.

¹⁶ E. Ruiz-Hitzky, J. J. Fripiat. *Clays and Clay Miner.*, **24**, 25 (1976).

En cuanto a la descripción de su superficie, una particularidad de las fibras de la sepiolita es que está recubierta básicamente de grupos silanoles Si-OH, a los que se atribuye una distribución estadística aproximada de 2,2 grupos/100 Å². Por otro lado, estudios del área específica por adsorción de gases han proporcionado un valor de área superficie BET de 350 m²/g, un tamaño medio de partícula que oscila entre los 0.1-45 μm^{17,18} y un espacio basal de 1.34 nm.

La *sílice* (SiO₂) es un dióxido de silicio que aparece como una componente fundamental en las tres familias fundamentales de rocas; magmáticas, metamórficas y sedimentarias, siendo el mineral más abundante en la naturaleza. Este compuesto ordenado espacialmente en una red tridimensional, aparece cristalizado, formando el cuarzo y si se encuentra en estado amorfo, forma el ópalo. Las características fundamentales de la sílice son su gran estabilidad, elevada dureza e hidrofilia y su pequeño tamaño.

Se han utilizado un total de cinco partículas inorgánicas, dos comerciales y otras tres organofilizadas en nuestros laboratorios. La primera de las partículas es una fluorohectorita sintética comercial Somasif MEE[®], suministrada por UNICOOP Chemicals Japón Ltd., que viene modificada con [CH₃][HT][C₂H₄O]_xH[C₂H₄O]_yHN⁺, donde x+y=2 y donde HT (hydrogenated tallow) representa cadenas carbonadas de longitud variable (~65 % C18; ~30 % C16; ~5 % C14). La Somasif MEE[®] viene con una concentración de modificador de 120 meq/100 arcilla y una densidad de 2.6 g cc⁻¹ (Figura II-5).

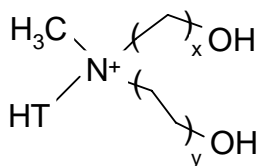


Figura II-5. Estructura modificador [CH₃][HT][C₂H₄O]_xH[C₂H₄O]_yHN⁺ para la Somasif MEE[®]

La segunda es la Cloisite[®] 15A, suministrada por Southern Clay Products Inc. (EEUU), modificada con la sal de amonio cuaternaria que aparece en la Figura II-6, donde HT representa cadenas carbonadas de longitud variable (~65 % C18; ~30 % C16;

¹⁷ Datos técnicos suministrados por Grupo Tolsa, S.A (www.tolsa.com).

¹⁸ J. Santarén. "Sepiolite, Properties and Characteristics", NanoFire 1st Year General Meeting Mons, 3-4 Oct. (2005).

~5 % C14). La concentración de modificante es de 125 meq/100 arcilla y su densidad de 1.66 g cc^{-1} .

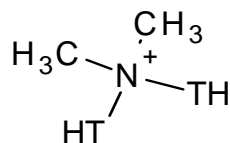


Figura II-6. Estructura modificante 2M2HT para la Cloisite® 15A

La montmorillonita Cloisite® 15A como la Somasif MEE®, fueron utilizadas en nuestras experiencias tanto según se recibieron como purificadas, para comprobar de que manera podrían influir sus cargas residuales en los resultados de nuestras medidas. Para ello, se sometieron a varios lavados con metanol y agua a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar las cargas inorgánicas no deseadas. Después de los distintos lavados, las arcillas se secaron a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. La nomenclatura tomada para nombrar a estas arcillas fue: w-Cloisite 15A y w-Somasif MEE.

La tercera partícula utilizada es la Cloisite® 15A pero modificada vía intercambio catiónico por la sal cuaternaria bromuro de tetraoctadecylamonio (Figura II-7), con el objetivo de aumentar el espaciado entre las láminas y facilitar la dispersión en la matriz polimérica durante el proceso de mezclado y así aumentar la compatibilidad entre la fase inorgánicas y la matriz orgánica¹⁹.

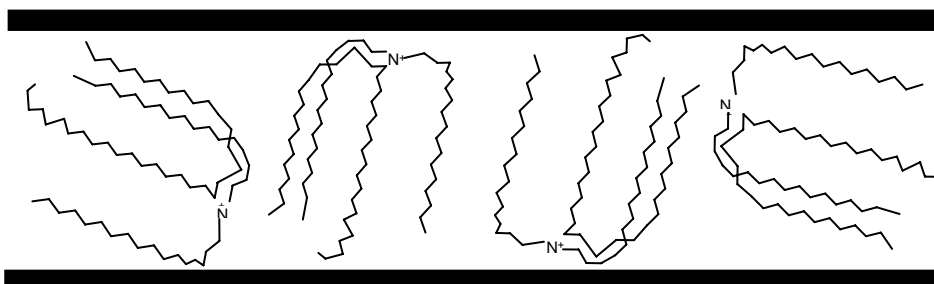


Figura II-7. Representación esquemática de la posible estructura de la sal cuaternaria C18 entre las láminas de montmorillonita Cloisite® 15A

También se ha utilizado una nanopartícula de sílice pirogénica hidrófila Aerosil® 200, de un tamaño nominal de 12 nm, organofilizada en nuestro grupo de trabajo mediante la condensación de los grupos silanoles presentes en su superficie con

¹⁹ M. A. Osman, J. E. P. Rupp, U. W. Suter, *Polymer*, **46**, 1653 (2005).

octiltrimetoxisilanos (Figura II-8), en un medio ácido de reacción gracias a la presencia del ácido p-toluensulfónico y con tolueno como disolvente²⁰.



Figura II-8. Estructura del modificante introducido en la superficie de la partícula de Aerosill® 200

Por último, se ha trabajado con un silicato fibroso, sepiolita Pangel®, que fue suministrado por el Grupo Tolsa®. Esta sepiolita ha pasado por un proceso de refinado que consiste en un proceso en húmedo con el cual separan las fibras y eliminan los agregados más grandes. Las características de esta sepiolita aparecen en la Tabla II-3.

Tabla II-3. Propiedades de la sepiolita comercial Pangel®

Propiedades	Sepiolita Pangel®
Contenido en Sepiolita, %	85
Densidad, g/L	60
Análisis colado húmedo	
- Residuo en 44 µm, %	0.1
- Residuo en 10 µm, %	2.0
- Residuo en 5 µm, %	97.5
Adsorción D.O.P, %	280
Área superficial BET, m ² /g	320
Brook Viscosity 5 rpm 6 % (cP)	39000
Sinéresis 3 % 72 h, %	0

La sepiolita es una arcilla ligera, porosa, con gran superficie específica y escasa actividad química. La apariencia del mineral es compacta y su estructura de carácter acicular. Destacan sus propiedades sorcitivas y reológicas útiles para productos y aplicaciones como: absorbentes para gatos, aditivos para alimentación animal, decoloración, soportes fitosanitarios, aditivos suspensionantes y espesantes para sistemas acuosos y orgánicos.

²⁰ N. García, E. Benito, J. Guzmán, P. Tiemblo. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5052 (2007).

Al igual que para la sílice se han realizado modificaciones de la superficie de las fibras de la sepiolita dentro de nuestro grupo de trabajo. Las fibras organofilizadas se secan en una estufa a 110 °C, obteniéndose una arcilla con un grano de división muy fino.

Para cuantificar el grado de modificación de las cargas inorgánicas, se utiliza análisis termogravimétrico (TGA) (Figura II-9), y análisis elemental. En el caso de las arcillas laminares, el espaciado entre láminas se ha determinado por difracción de Rayos X a bajos ángulos (SAXS) y utilizando el pico de difracción (001) como se muestra en la Figura II-10. Ambos resultados se muestran en la Tabla II-4.

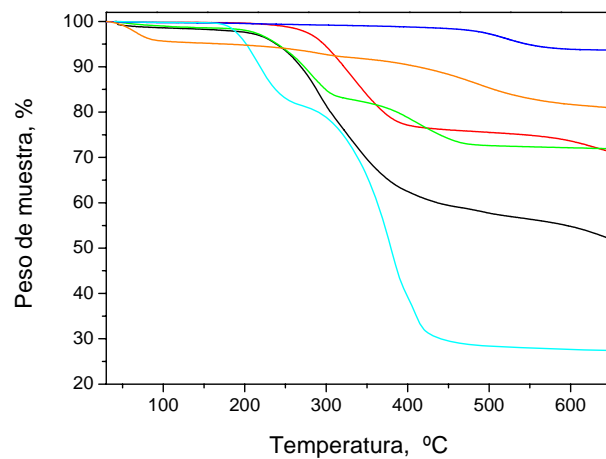


Figura II-9. Análisis Termogravimétrico de las cargas inorgánicas. (—) Cloisite® 15A, (—) w-Cloisite® 15A, (—) Somasif MEE®, (—) Aerosil® 200 organofilizada, (—) Cloisite® 15A modificada y (—) Pangel® modificada

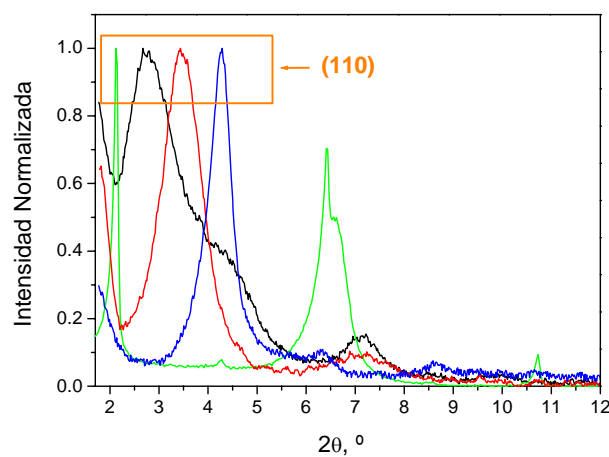


Figura II-10. Difracción de Rayos-X de las cargas inorgánicas laminares: (—) Cloisite® 15A, (—) w-Cloisite® 15A, (—) Cloisite® 15A modificada y (—) Somasif MEE®

La incorporación de carbono a la sílice y a la sepiolita se ha cuantificado mediante análisis elemental con un equipo LECO CHNS-932. El error de esta técnica es ± 0.3 %. El contenido en carbono de la sílice modificada es del 5.77 % y del 9.15 % en la sepiolita modificada, lo que concuerda muy razonablemente con los datos de análisis termogravimétrico.

Tabla II-4. Fracción en peso de contenido orgánico obtenido a partir de los datos de TGA y espaciado interlamilar para las cargas inorgánicas laminares empleadas obtenido a partir de los Rayos X

Carga Inorgánica	% Modificación	d (nm)
Cloisite® 15A	50	3.2
w-Cloisite® 15A	30	2.6
Cloisite® 15A Modificada	73	4.2
Somasif MEE®	28	2.1
Aerosil® 200 Organofilizada	7	-
Pangel® Organofilizada	19	-

3. Preparación y Caracterización de los Materiales

Nanocompuestos

3.1. Preparación

Para la preparación de los materiales compuestos se ha utilizado el proceso discontinuo de mezclado en fundido, como se explica en profundidad en el Apéndice (pág. 229).

Según la carga utilizada, se han realizado dos tipos de mezclados, siendo los parámetros de mezcla distintos para cada uno de ellos dependiendo el tipo de polietileno. A la hora de usar las cargas comerciales, e. d., Cloisite® 15A, w-Cloisite® 15A y Somasif® MEE, se utilizan temperaturas de mezcla distintas, según se muestra en la Tabla II-5, temperaturas a las que en ningún caso se encontró degradación alguna tanto para el tipo de polietileno (LDPE 1 y HDPE), como para la modificación orgánica de la carga.

Con este tipo de mezclado se obtienen materiales compuestos con unos agregados de cargas del orden de las micras como se muestra a continuación; por lo que a los materiales compuestos finales se les denomina como *microcompuestos*.

Tabla II-5. Parámetros de mezclado según el tipo de polímero utilizado con las cargas comerciales

Polímero y Carga	T (°C)	Velocidad (rpm)	t (min)	Material Compuesto
LDPE 1:				
Cloisite® 15A	170	50	3	LDPE Cloisite 15A
w-Cloisite® 15A				LDPE w-Cloisite 15A
Somasif MEE®				LDPE Somasif MEE
HDPE:				
Cloisite® 15A	190	50	3	HDPE Cloisite 15A
w-Cloisite® 15A				HDPE w-Cloisite 15A
Somasif MEE®				HDPE Somasif MEE

Cuando se utilizaron las cargas modificadas en nuestro laboratorio, Cloisite® 15A Modificada, Aerosil® 200 Organofilizada y Pangel® Organofilizada, se utilizaron unos parámetros de mezcla distintos con el fin de mejorar la dispersión de las partículas inorgánicas en la parte orgánica polimérica. Con las cargas modificadas se han utilizado exclusivamente mezclas con LDPE como matriz, realizando un mezclado sólo con polímero (LDPE 2) que ha sido empleado como patrón en nuestras muestras. Para favorecer el mecanismo de dispersión mediante cizalla de las nanocargas funcionalizadas, se ha utilizado un proceso de mezcla en tres pasos, mediante la dilución sucesiva de una mezcla inicial de elevada concentración de nanocarga (disolución concentrada). La metodología seguida durante el procesado fue la siguiente:

1. *Primera Disolución Concentrada:* Con la finalidad de conseguir una disgregación previa de los agregados de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica, se preparó una disolución concentrada con el 40 % en peso de partículas inorgánicas. Este primer mezclado se realizó alrededor de la temperatura de fusión de los polímeros, donde no se detecta degradación de los componentes, con tiempos de mezcla cortos y con bajas velocidades de cizalla.
2. *Segunda Disolución Concentrada:* Para intentar obtener una total destrucción de las partículas inorgánicas, venciendo la energía de adhesión entre las láminas de la montmorillonita, los agregados de sílice y las fibras de la sepiolita, y favoreciendo la intercalación de las cadenas poliméricas entre ellas, se diluye el primer disolución concentrada hasta el 25 % en peso de nanocarga. Se trabaja a una mayor temperatura y

con mayores velocidades de cizalla, generándose una disolución concentrada intercalada en el caso del silicato laminar.

3. *Dilución*: Por último, se diluye a una concentración fija en peso del 5 % en nanocargas y durante el proceso de mezcla se trabaja a temperaturas altas durante periodos largos con la finalidad de dispersar las partículas homogéneamente por toda la matriz polimérica. Este último paso en el procesado proporciona el control de la dispersión y distribución de las nanopartículas en el polímero fundido, aumentando al máximo el área interfacial para obtener una mejora en las propiedades finales de los nanocompuestos^{21,22}.

En el primer paso, se incorpora la mezcla de los componentes a una temperatura de 130 °C, durante 10 min y con una velocidad de giro de los rotores de 20 rpm. Para el segundo paso se prepara una mezcla de carga de 55 g con el 62.5 % en peso de la primera disolución concentrada, con el 37.5 % de granza de polímero, durante el mismo tiempo y a la misma temperatura, incrementando la velocidad de cizalla hasta 40 rpm. Finalmente, en el tercer paso de mezclado, se lleva la concentración de nanocargas hasta el 5 % en peso, preparando 55 g de mezcla con el 20 % de la segunda disolución concentrada y el 80 % de granza de polímero. Se amasa la mezcla en el mezclador interno durante 20 min a una temperatura de 160 °C, aumentando la velocidad de cizalla hasta 80 rpm. En este último paso, es recomendable la mezcla de las partículas deestructuradas y sin grandes aglomerados junto con el polímero en su estado fundido, bajo unas condiciones de cizalla suaves para favorecer la movilidad de las partículas en la matriz de polímero y así obtener una óptima dispersión. En el caso de la montmorillonita, este tratamiento permite la obtención de distancias inter-laminares mayores, que facilitan la difusión de las cadenas poliméricas dentro de las galerías inter-láminas. En el caso de la sílice, el número de agregados en la fase continua se hace mínimo y dado el tamaño y forma de la nanopartícula, se logran excelentes dispersiones. Para la sepiolita, se favorece la dispersión de las fibras en una fase continua menos viscosa gracias a su propiedad tixotrópica. Todos los parámetros de mezcla en el proceso a tres pasos se muestran en la Tabla II-6.

Con este tipo de mezclado se obtienen materiales compuestos con unos agregados de cargas y unas dispersiones de orden nanométrico como aparecen en las

²¹ M. Bousmina. *Macromolecules*, **39**, 4259 (2006).

²² A. Vermogen, K. Masenelli-Varlot, R. Seguela, J. Duchet-Rumeau, S. Boucard, P. Prele. *Macromolecules*, **38**, 966 (2005).

siguientes imágenes; por lo que a los materiales compuestos finales se les denomina como *nanocompuestos*.

Tabla II-6. Parámetros utilizados en el mezclado a tres pasos del LDPE con las nanocargas funcionalizadas

LDPE 2 + Carga	Composición (%)	T (°C)	Velocidad (rpm)	t (min)	Material Compuesto
Aerosil® 200 Organof. Cloisite® 15A Modif. Pangel® Organof.	Carga: 40% Polímero: 60%	130	20	10	MST40 SIL MST40 MMT MST40 SEP
Aerosil® 200 Organof. Cloisite® 15A Modif. Pangel® Organof.	Carga: 25% Polímero: 75%	130	40	10	MST25 SIL MST25 MMT MST25 SEP
Aerosil® 200 Organof. Cloisite® 15A Modif. Pangel® Organof.	Carga: 5% Polímero: 95%	160	80	20	LDPE SIL LDPE MMT LDPE SEP

3.2. Moldeo

Todos los nanocompuestos obtenidos en la sección anterior se han moldeado según los requisitos para cada una de las técnicas experimentales de caracterización empleadas. Las características de cada una de las muestra a emplear, para cada una de las técnicas de caracterización, vienen detalladas en el Apéndice (pág. 228).

De manera especial en este capítulo, se han necesitado unas dimensiones de muestras específicas para realizar el estudio eléctrico del siguiente apartado. Dependiendo el tipo de medida eléctrica, se han modificado las dimensiones de los moldes para la obtención de las muestras. A partir de los fragmentos obtenidos por el mezclado en fundido, se procesaron placas por compresión, con unas condiciones de moldeo y unas dimensiones nominales que aparecen en la Tabla II-7.

Tabla II-7. Condiciones de moldeo y dimensiones nominales utilizadas en las medidas eléctricas

Medida Eléctrica	Dimensiones	T (°C)	P (bar)	t (min)
- Crecimiento de la Arborescencia Eléctrica	80 mm × 80 mm × 6 mm	120	Rampa: De 50 a 190	3
- Rigidez Dieléctrica	80 mm × 80 mm × 2 mm			
- Descargas superficiales parciales	80 mm × 80 mm × 0.15 mm			

3.3. Caracterización

3.3.1. Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental (SEM)

Las imágenes SEM se han registrado utilizando la metodología que aparece detallada en el Apéndice (pág. 242). Las imágenes SEM han permitido caracterizar la dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz de polietileno y evaluar su grado de agregación. Las imágenes de la Figuras II-11 a II-13 muestran que la dispersión de las cargas es bastante homogénea y está significativamente mejorada por efecto del agente intercalante, el tratamiento de modificación superficial de las cargas y por el método de preparación de los materiales compuestos a tres etapas.

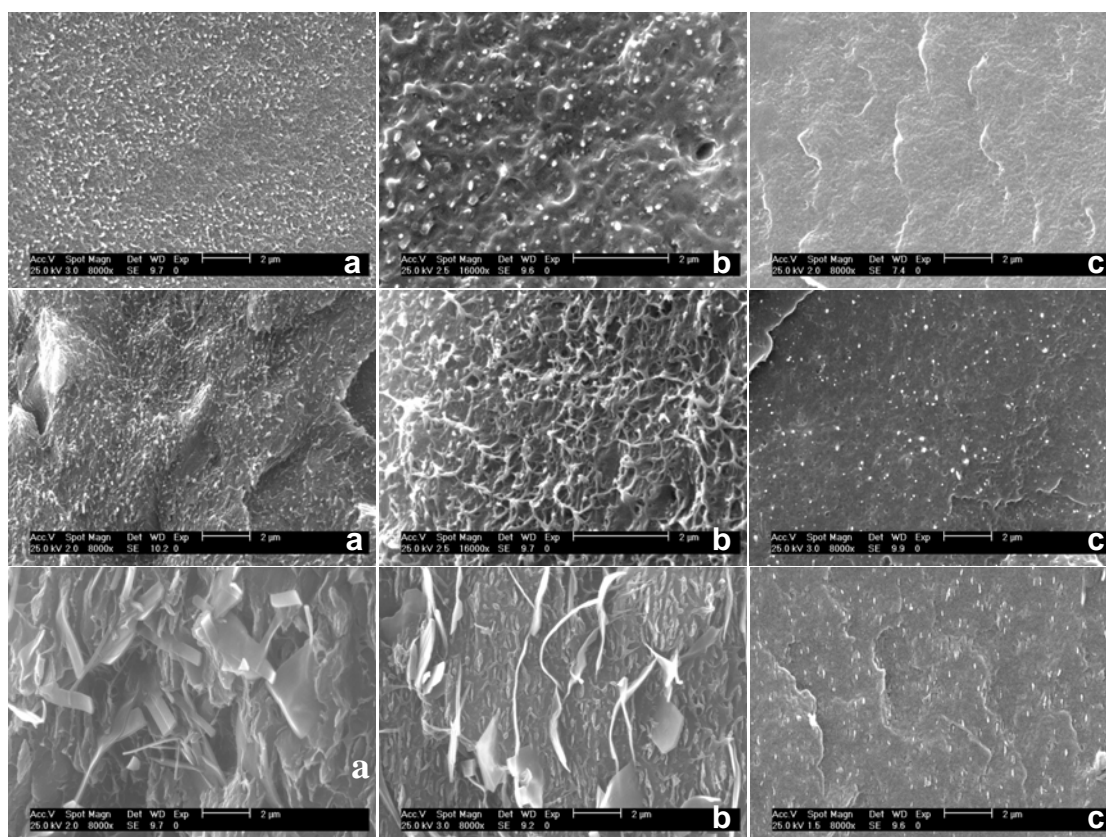


Figura II-11. Imágenes SEM para las disoluciones concentradas al 40 % (a), al 25 % (b) y para las diluciones al 5 % para los nanocompuestos de LDPE (c). LDPE SIL (arriba), LDPE SEP (centro) y LDPE MMT (abajo). La escala de las magnificaciones presentadas equivale a 2 µm reales por centímetro en imagen

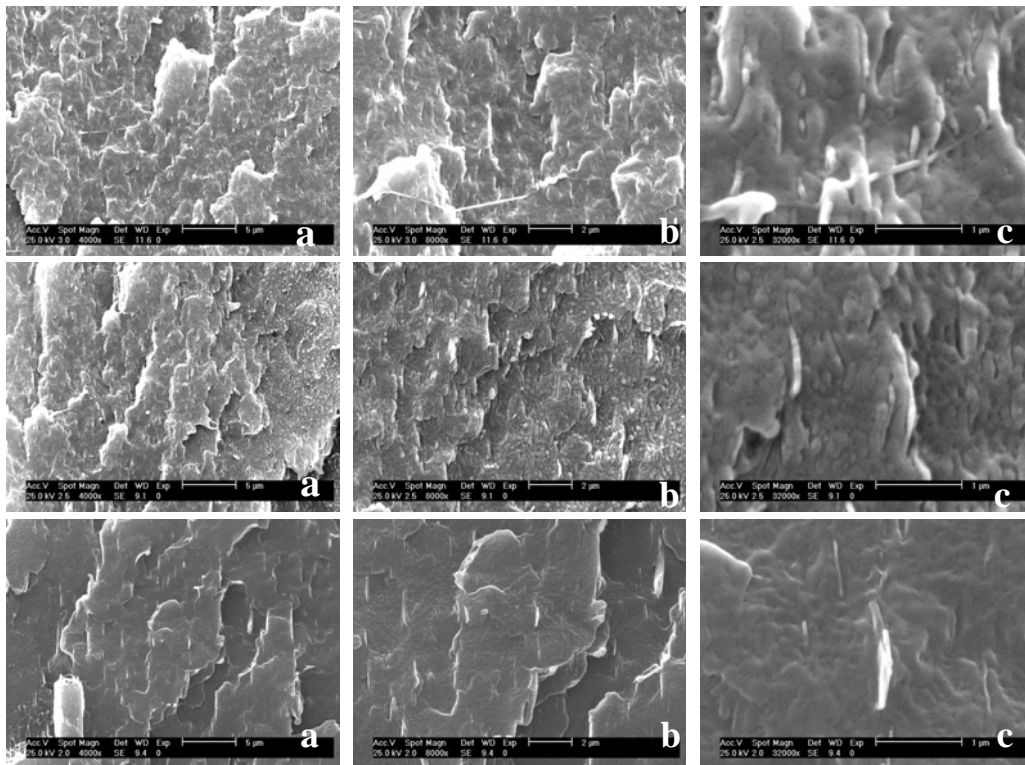


Figura II-12. Imágenes SEM de los microcompuestos de LDPE al 5 %. Las escalas presentadas en cada columna son de: a) 5 μm, b) 2 μm y c) 1 μm. Las imágenes representadas por filas corresponden a LDPE Cloisite® 15A (arriba), LDPE w-Cloisite® 15A (centro) y LDPE Somasif® MEE (abajo)

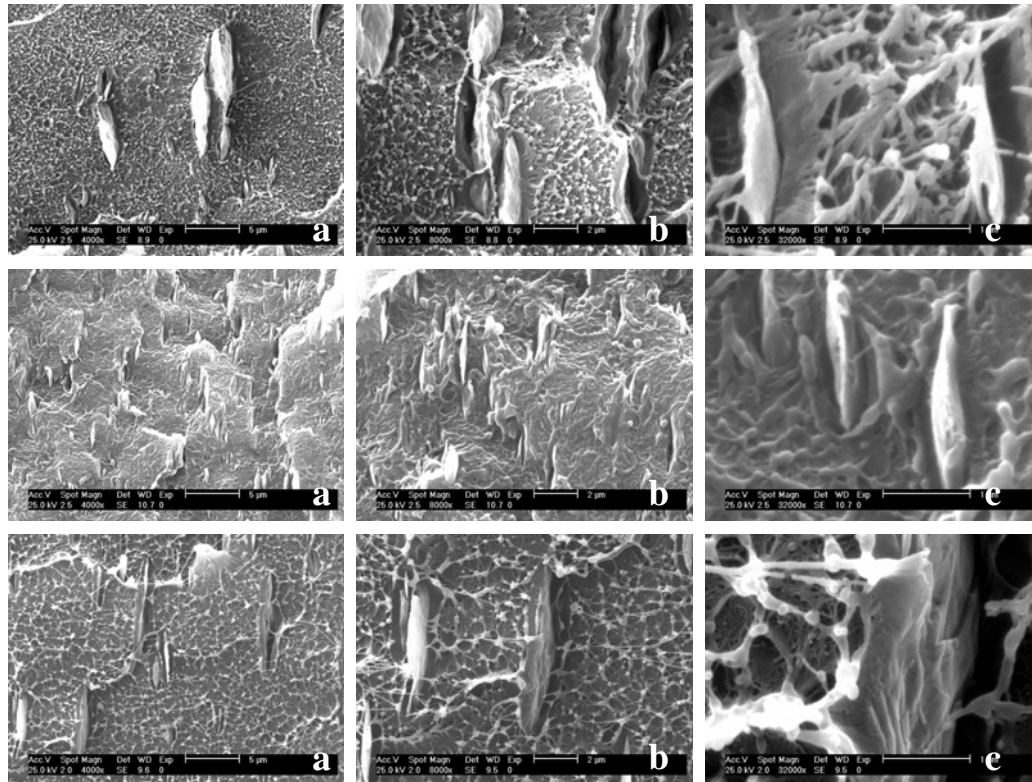


Figura II-13. Imágenes SEM de los microcompuestos de HDPE al 5 %. Las escalas presentadas en cada columna son de: a) 5 μm, b) 2 μm y c) 1 μm. Las imágenes representadas por filas corresponden a HDPE Cloisite® 15A (arriba), HDPE w-Cloisite® 15A (centro) y HDPE Somasif® MEE (abajo)

3.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Para capturar las imágenes de TEM, las muestras se cortaron con un ultracriomicrotomo Reichert con ayuda de una cuchilla de diamante. Las muestras tenían una sección de un espesor aproximado de 40 nm (Apéndice, pág. 243).

Junto a las medidas de SEM, este tipo de microscopia complementa la caracterización morfológica de los materiales compuestos para evaluar la dispersión de las nanopartículas en el polímero y el tamaño de los agregados. En la Figura II-14 se muestran diferentes imágenes de TEM a distintas magnificaciones para los distintos nanocompuestos.

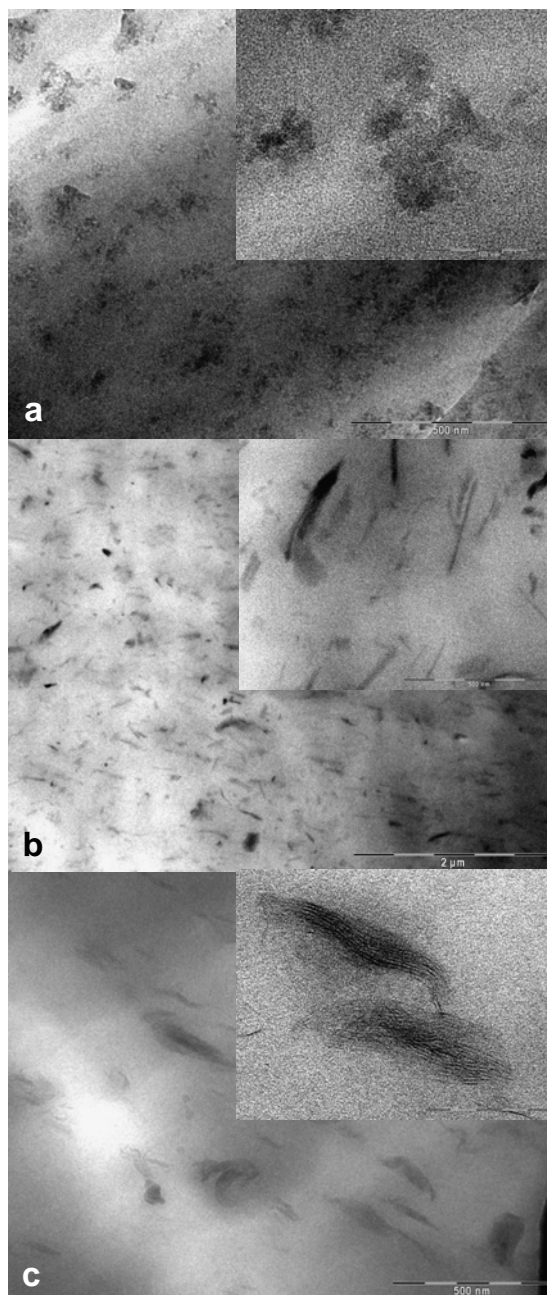


Figura II-14. Imágenes TEM de las diluciones finales al 5 % de los nanocompuestos de LDPE. (a) LDPE SIL, (b) LDPE SEP y (c) LDPE MMT

Todas las imágenes son representativas del estado de las muestras. No se han encontrado grandes agregados inorgánicos dentro de la matriz como tampoco zonas con ausencia de carga. Se puede decir que se ha obtenido una dispersión homogénea de las partículas inorgánicas, destacando la excelente dispersión de los agregados esféricos de la Aerosil® 200 modificada en el nanocompuesto LDPE SIL.

Para los microcompuestos de LDPE y HDPE no se capturaron imágenes de microscopía electrónica de transmisión ya que al poseer agregados de grandes tamaños, no se requería de una mejora en el análisis de la dispersión y del cálculo de los tamaños de los agregados al obtenido por microscopía electrónica de barrido.

Dispersión espacial de las cargas en los nano- y microcompuestos: Cuando se estudian las propiedades de los materiales compuesto en la micro escala, es imprescindible tener una adecuada distribución espacial de las partículas inorgánicas en la matriz del polímero. Como se muestra con las imágenes anteriores, la homogeneidad en la dispersión ocurre en todas las partes de las muestras y las imágenes pueden considerarse como representativas de todo el material para todos los casos, incluso en los casos con alta concentración de carga.

Las imágenes de TEM de los nanocompuestos que contienen un 5 % de partículas inorgánicas, sirven para estimar el tamaño de los agregados de las nanopartículas. El tamaño de los dominios oscila entre los 10 y 200 nm, dependiendo de la naturaleza de la partícula inorgánica. Los agregados quasi-esféricos de la sílice tienen un diámetro que oscila entre los 50-80 nm, las fibras de sepiolita pueden llegar a tener una longitud máxima de 500 nm como puede verse en la Figura II-15. En el caso de las láminas de montmorillonita, se pueden encontrar láminas aisladas en el medio del polímero, pero la organización más común en la que se encuentra el silicato es en la forma de apilamientos de tactoides rectangulares. Los tamaños oscilan entre los 50 nm para los más cortos a los 200 nm de los más largos.

Las imágenes de los materiales compuestos con altas concentraciones de carga inorgánica (MST), muestran la buena dispersión espacial del contenido inorgánico, aunque se han encontrado similares distancias inter-laminares entre el MST 40 MMT y el LDPE MMT. La montmorillonita forma largos tactoides y como una consecuencia, existen extensas zonas de polímero exentas de carga.

Al contrario, las partículas fibrosas muestran un estado de agregación similar para el MST 40 SEP y el LDPE SEP. Esto sugiere que el procesado por etapas no

contribuye de manera positiva a la disgregación de la partícula, y al contrario, de manera bastante probable, causa la ruptura de las fibras como se deduce de los tamaños observados en MST 40 MMT comparado con su dilución LDPE SEP.

El análisis comparativo de las imágenes obtenidas mediante las microscopías SEM y TEM (Figura II-15), permite concluir que el proceso de mezclado en tres etapas es eficaz para dispersar con gran homogeneidad las cargas en la matriz polimérica²³.

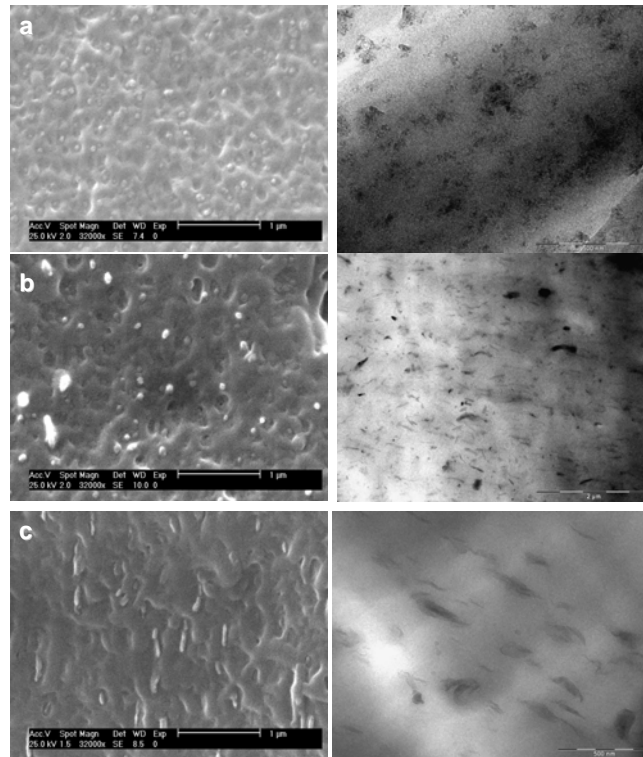


Figura II-15. Imágenes SEM (izquierda) y TEM (derecha) de los nanocompuestos (a) LDPE SIL, (b) LDPE SEP y (c) LDPE MMT.

Al realizar una comparativa con las imágenes observadas por SEM para las cargas comerciales y las cargas organofilizadas, se observa que las diferencias en el proceso de mezclado son vitales para la óptima deestructuración y posterior dispersión de las partículas. En la Figura II-16 se comparan a las mismas magnificaciones, las imágenes de las montmorillonitas: LDPE w-Cloisite[®] 15A, LDPE Somasif[®] MEE y LDPE MMT, encontrándose grandes diferencias según los parámetros utilizados durante el mezclado. Para LDPE w-Cloisite[®] 15A y LDPE Somasif[®] MEE, se han encontrado unas dispersiones aceptables y unos tamaños medios de los agregados de

²³ P. Tiemblo, J. Guzmán, R. Serrano, M. Hoyos, N. García. *Eur. Polym. J.*, Enviado.

montmorillonita de 1 μ m. Para LDPE MMT, se observa una buena compatibilización entre las fases orgánica e inorgánica gracias a la cubierta polimérica en la superficie de los tactoides, unas excelentes dispersiones y unos tamaños de partícula en escala nanométrica (Figura II-14). El procesado en tres etapas, unido a la modificación química, ha ayudado a obtener nanocompuestos con este tipo de cargas, mientras que con las cargas comerciales y el procesado a un paso se obtienen microcompuestos, observándose agregados de hasta 5 μ m en las matrices de HDPE (Figura II-13).

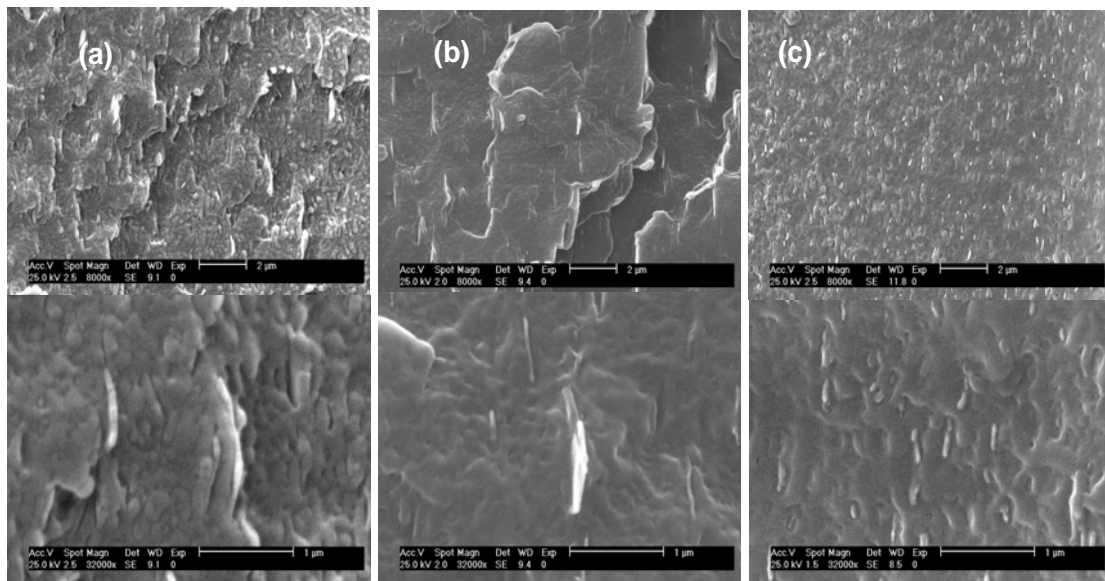


Figure II-16. Imágenes SEM para la LDPE w-Cloisite 15A (a), la LDPE Somasif MEE (b) y la LDPE MMT (c). Las escalas corresponden a 2 μ m (arriba) y a 1 μ m (abajo)

3.3.3. Análisis Térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA)

3.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Cristalinidad y temperaturas de fusión y cristalización de los nanocompuestos de LDPE

Con las muestras se realizan dos ensayos calorimétricos. Primeramente se lleva a cabo un calentamiento de la muestra desde una temperatura de partida de 40 °C hasta una final de 210 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera de N₂. Con ello, se obtiene información acerca de la fusión del polímero y su cristalinidad (Figuras II-17 y II-18).

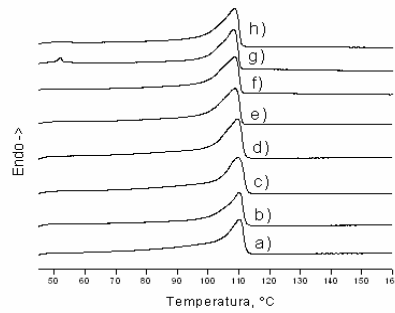


Figura II-17. Termogramas DSC de fusión para los materiales: a) LDPE 1, b) LDPE Cloisite 15A, c) LDPE w-Cloisite 15A, d) LDPE Somasif MEE, e) LDPE 2, f) LDPE SIL, g) LDPE MMT y h) LDPE SEP

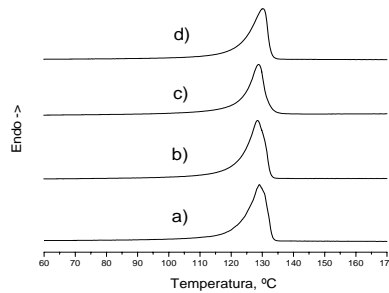


Figura II-18. Termogramas DSC de fusión para los materiales: a) HDPE, b) HDPE Cloisite 15A, c) HDPE w-Cloisite 15A y d) HDPE SomasifMEE

Como segundo ensayo, se realiza un enfriamiento lento desde el fundido para obtener información del proceso de cristalización del polímero. Para ello, se calientan las muestras desde 40 °C hasta 210 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de N₂ y se deja la cápsula de medida durante un periodo de 5 minutos a 210 °C para asegurar que todo el material está totalmente fundido y así borrar su historia térmica. A continuación, se registran las curvas de cristalización de la muestra a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min (Figuras II-19 y II-20). Con este tipo de ensayo se determina la temperatura de cristalización (T_c) de cada muestra.

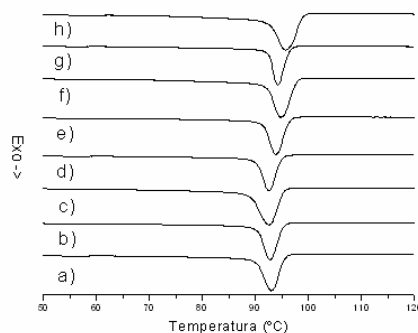


Figura II-19. Curvas DSC de cristalización a 10 °C/min para los materiales: a) LDPE 1, b) LDPE Cloisite 15A, c) LDPE w-Cloisite 15A d) LDPE SomasifMEE, e) LDPE 2, f) LDPE SIL, g) LDPE MMT y h) LDPE SEP

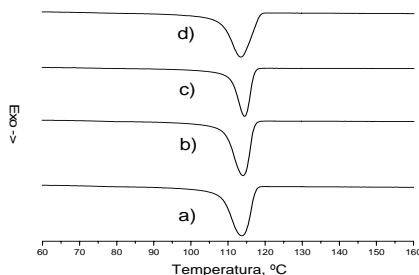


Figura II-20. Curvas DSC de cristalización a 10 °C/min para los materiales: a) HDPE, b) HDPE Cloisite 15A, c) HDPE w-Cloisite 15A y d) HDPE SomasifMEE

Los resultados obtenidos del análisis calorimétrico se recogen en las Tablas II-8 y II-9:

Tabla II-8. Resultados obtenidos del análisis calorimétrico para los materiales compuesto derivados de LDPE

Datos obtenidos a 10 °C/min	LDPE 1	LDPE Cloisite 15A	LDPE w-Cloisite 15A	LDPE Somasif MEE	LDPE 2	LDPE SIL	LDPE MMT	LDPE SEP
T_f (°C)	110.1	110.0	109.5	109.5	106.5	108.6	108.3	108.7
(1- λ) (%peso)	35.1	26.6	33.8	31.0	30.3	28.5	24.0	29.8
T_c (°C)	93.0	92.8	92.6	92.7	93.9	94.9	94.4	95.9

Tabla II-9. Resultados obtenidos del análisis calorimétrico para los materiales compuesto derivados de HDPE

Datos obtenidos a 10 °C/min	HDPE	HDPE Cloisite15A	HDPE w-Cloisite 15A	HDPE Somasif MEE
T_m (°C)	129.0	128.4	128.7	130.0
(1- λ) (%peso)	63.9	59.4	64.2	53.9
T_c (°C)	113.8	114.1	114.5	113.6

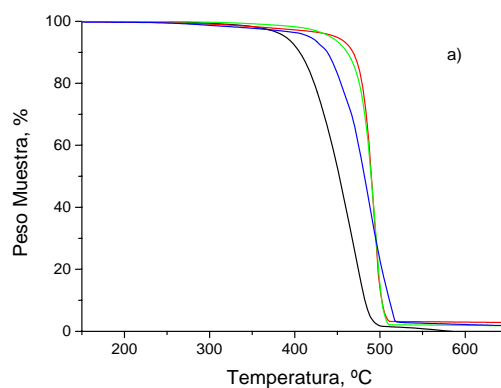
Además, para los nanocompuestos, se realiza un estudio de las cinéticas de cristalización dinámicas con el fin de evaluar la posible influencia de las nanopartículas y su efecto nucleante durante la cristalización de la matriz orgánica. Para ello, se lleva a cabo la cristalización de las muestras a velocidades de cristalización diferentes; 30, 20, 10, 5 y 1 °C/min. A partir de los datos obtenidos con estos tratamientos, puede estimarse el grado de cristalinidad (1- λ) en % peso, la temperatura de cristalización (T_c) y la forma de la exoterma de cristalización, para cada muestra analizada.

De las temperaturas de cristalización de las Tablas II-8 y II-9 y de un estudio más amplio realizado por el grupo de investigación²⁴ se ha concluido que la sílice y la sepiolita actúan como nucleantes para la cristalización del polietileno. En diferentes trabajos, otros autores han encontrado actividad nucleante por parte de la SIL y la MMT²⁵⁻²⁷. Respecto de la SEP con la modificación realizada en este estudio no hay de momento nada publicado. El grado de nucleación introducido por la sepiolita es en nuestro caso muy superior al introducido por la sílice, resultando que la presencia de SEP da lugar a morfologías semicristalinas características, con valores de fracción de fase cristalina semejantes al resto de nanocompuestos pero con nulo crecimiento tridimensional. La MMT no actúa como nucleante, lo que ha sido ya observado por otros autores, pues el papel de la MMT en la cristalización del polietileno es por un lado de nucleación y por otro de inhibición.

3.3.3.2. Análisis Termogravimétrico (TGA): Estabilidad de los Micro- y Nanocompuestos de LDPE y HDPE

Para la realización del análisis termogravimétrico se ha utilizado una termobalanza, cuyas características vienen detalladas en el Apéndice (pág. 236). Las curvas TGA se registraron realizando distintas experiencias, con varias atmósferas de degradación.

En la Figura II-21 y II-22 se muestran las termogravimetrías, realizadas con flujo de N₂, de los materiales compuestos derivados de LDPE y HDPE.



²⁴ M. Hoyos, R. Serrano, J. Guzmán, N. García, P. Tiemblo, en preparación, (2008).

²⁵ T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent. *Polymer*, **43**, 5483 (2002).

²⁶ G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, D. N. Bikiaris, G. P. Karayannidis. *Thermochimica Acta*, **427**, 117 (2005).

²⁷ W. B. Xu, H. B. Zhai, H. Y. Guo, Z. F. Zhou, N. Whitely, W-P. Pan. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **78**, 101 (2004).

²⁸ E. Bilotti, H. R. Fischer, T. Peijs. *Journal of Applied Polymer Science*, **107**(2), 1116 (2008).

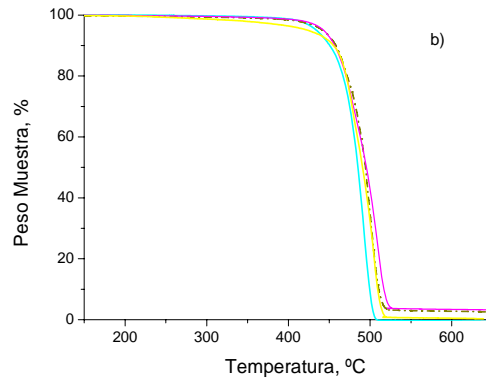


Figura II-21. Termogravimetrías registradas a 10 °C/min con flujo de N₂ sobre los materiales compuestos derivados de LDPE. a) Microcompuestos: (—) LDPE 1, (—) LDPE Cloisite 15A, (—) LDPE w-Cloisite 15A, (—) LDPE Somasif MEE. b) Nanocompuestos: (—) LDPE 2, (—) LDPE SIL, (—) LDPE MMT y (—) LDPE SEP

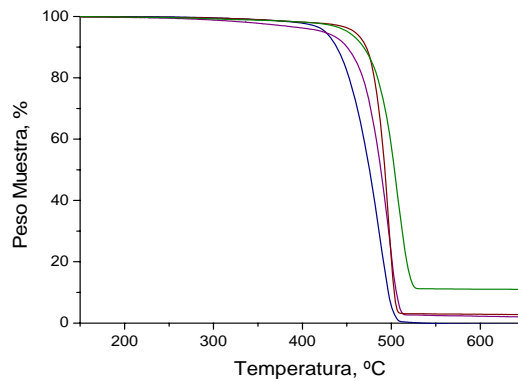


Figura II-22. Termogravimetrías registradas a 10 °C/min en atmósfera de N₂ para los materiales compuestos derivados de HDPE: (—) HDPE, (—) HDPE Cloisite 15A, (—) HDPE w- Cloisite 15A y (—) HDPE SomasifMEE

También se realizaron las experiencias en un flujo de aire para los nanocompuestos, con el objetivo de ver el efecto provocado por la nanopartícula en la degradación termo-oxidativa del polímero (Figura II-23).

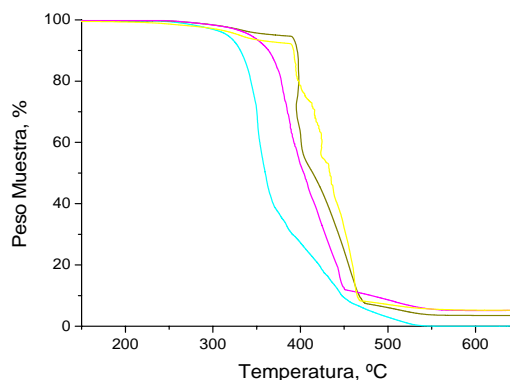


Figura II-23. Termogravimetrías registradas a 10 °C/min y en flujo de aire para los nanocompuestos: (—) LDPE 2, (—) LDPE SIL, (—) LDPE MMT y (—) LDPE SEP

En las Tablas II-10 y II-11 se recogen los valores más relevantes de la degradación térmica de los materiales compuestos. Aparecen tabulados las temperaturas de degradación según diferentes criterios: temperatura de inicio de degradación (T_i), temperatura a la que la muestra ha perdido el 5 % (T_5) de su peso, temperatura con una caída de peso del 10 % (T_{10}), temperatura donde encontramos el máximo en la pérdida de peso o temperatura del máximo de la primera derivada ($T_{m\acute{a}x}$) y la temperatura donde se volatiliza todo el material o temperatura donde se encuentra el residuo de la degradación, con su % en peso, (T_{res}) que coincide con la temperatura final de la experiencia.

Tabla II-10. Resultados obtenidos del análisis termogravimétrico bajo flujo de N_2 para los materiales compuesto derivados de LDPE y HDPE

Datos obtenidos bajo flujo de N_2 a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_5 ($^\circ\text{C}$)	T_{10} ($^\circ\text{C}$)	$T_{m\acute{a}x}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{res} ($^\circ\text{C}$)/ %
LDPE 1	290	389	406	468	583/0
LDPE Cloisite[®] 15A	255	448	469	492	650/2.72
LDPE w-Cloisite[®] 15A	326	442	461	496	650/1.72
LDPE Somasif[®] MEE	244	417	438	486	650/1.72
LDPE 2	388	434	450	492	508/0
LDPE SIL	379	443	457	510	650/3.27
LDPE MMT	231	424	455	506	650/0.34
LDPE SEP	361	442	458	502	650/2.6
HDPE	304	426	438	489	535/0
HDPE Cloisite[®] 15A	240	423	450	497	650/1.77
HDPE w-Cloisite[®] 15A	301	458	472	497	650/2.68
HDPE Somasif[®] MEE	271	451	469	505	650/10.9

Tabla II-11. Resultados obtenidos del análisis termogravimétrico bajo flujo de aire para los nanocompuestos derivados de LDPE.

Datos obtenidos bajo flujo de aire a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	T_i ($^\circ\text{C}$)	T_5 ($^\circ\text{C}$)	T_{10} ($^\circ\text{C}$)	$T_{m\acute{a}x}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{res} ($^\circ\text{C}$)/ %
LDPE 2	245	317	331	351	555/0
LDPE SIL	261	342	363	401	650/5.8
LDPE MMT	148	331	392	435	650/4.1
LDPE SEP	248	374	396	401	650/3.5

A primera vista, puede parecer sorprendente que el orden en la estabilidad térmica cambie según el criterio que se emplee. Esto se debe a que la modificación orgánica de las montmorillonitas, realizada con las sales de amonio cuaternarias, se degrada a temperaturas considerablemente más bajas que el polímero. Entonces, la T_i refleja básicamente esta degradación, que en el polímero puro obviamente no existe, mientras que criterios que utilizan temperaturas superiores reflejan la degradación del propio polímero:

Criterio 1: Salvo en el compuesto con w-Cloisite[®] 15A, la T_i es siempre inferior en los materiales compuestos que en el polímero puro. En el caso de w-Cloisite[®] 15A, al haber retirado las cargas de la montmorillonita con el lavado, se encuentra un pequeño efecto estabilizante de 36 °C en el inicio de la degradación comparado con el polímero sin cargas y encontrando inicios de la degradación similares para el HDPE w-Cloisite[®] 15A con el HDPE en torno a los 300 °C.

Criterio 2: La pérdida del 5 % en peso para cada muestra, (T_5), aparece a mayores temperaturas para los materiales compuestos que para el polímero. Este valor de temperatura varía dependiendo del porcentaje de modificación de cada carga inorgánica utilizada en la degradación. Según se incrementa la temperatura de degradación, se observa que el modificante orgánico de la partícula inorgánica es lo primero que se degrada, obteniéndose unas pérdidas de peso hasta unos valores máximos que dependen del grado de modificación de la carga. En casi todos los casos, parece que la presencia de la carga inorgánica estabiliza la degradación del material compuesto en estos primeros estadios de la degradación térmica tanto si la atmósfera de degradación es de N₂ como de aire. El origen de esta estabilización parece ser el efecto barrera de estas partículas inorgánicas, que dificultan por un lado la difusión del oxígeno al formarse una capa cerámica impermeable en la superficie del material durante la degradación y por otra la volatilización de los compuestos de bajo peso molecular formados²⁹⁻³⁰. En los casos donde se utilizan unas cargas inorgánicas con altos grados de modificación, aparecen temperaturas menores para el inicio de la degradación (T_i), con una pérdida de masa más sostenida hasta la desaparición del modificante.

A continuación, aparece la degradación asociada al polietileno, con la pérdida de peso constante en una sola etapa bajo flujo de N₂ hasta la aparición del residuo de la degradación. En cambio bajo flujo de aire, se encuentra una caída de peso más irregular,

²⁹ M. Zanetti, P. Bracco, L. Costa. *Polym. Degrad. Stabil.*, **85**, 657 (2004).

observándose diferentes escalones o etapas durante la degradación. Esta caída irregular es característica de estos sistemas, y muy posiblemente se deba también a la formación de una barrera en la superficie del polímero fundido, barrera constituida por parte de la carga inorgánica, que hace que la emisión de volátiles ocurra irregularmente en forma de burbujas que “rompen” la superficie al alcanzar determinadas dimensiones y presiones.

Si se observa la Figura II-23, donde aparecen las curvas de degradación para el LDPE con las cargas organofilizadas en flujo de aire, se obtienen unas temperaturas de degradación más bajas, favorecidas por la mayor concentración de O_2 en la atmósfera de degradación, y una pérdida de peso heterogénea con varias etapas en el termograma. Este efecto se debe al efecto barrera producido por las láminas de montmorillonita y de las fibras de sepiolita ante la difusión de los volátiles en la degradación. Las láminas y fibras de los silicatos producen un retraso en la descomposición ya que forman una superficie carbonizada, que hace de capa cerámica retrasando la degradación del polímero, observándose por lo tanto, un efecto protector ante la degradación, con la obtención de temperaturas más altas en la descomposición para los nanocompuestos que para el polímero.

En el inicio de la degradación del polietileno pueden tener influencia diferentes factores: i) los sitios catalíticos activos, como los grupos SiOH; ii) los defectos cristalográficos; iii) los iones metálicos residuales; iv) los grupos oxidados que aparecen en la cadena polimérica, que pueden acelerar el proceso de propagación y descomposición en la degradación del polímero, etc. Una vez iniciada la degradación, se produce la propagación de los radicales formados en presencia de O_2 , dando como resultados hidroperóxidos, polienos y especies de bajo peso molecular mediante escisiones de cadena que se pueden volatilizar.

Estas especies pueden tener distintos tipos de mecanismos de descomposición como se muestra en el Esquema I-7 (pág. 85). Los hidroperóxidos pueden descomponerse de forma unimolecular o bimolecular. Está favorecida la descomposición unimolecular para los hidroperóxidos propios de la cadena original, ya formados durante la síntesis, mezclado o procesado del material compuesto, mientras que está favorecida la descomposición bimolecular para los hidroperóxidos formados durante la propia degradación térmica, al encontrarse en concentraciones mayores, y en

secuencias regulares a lo largo de la cadena, como consecuencia de la reacción de *back-biting*³⁰.

Los polienos formados mediante escisión de cadena y la deshidrogenación oxidativa o catalizada, pueden volatilizarse tras formarse estos fragmentos parcialmente oxidados. La descomposición de los polienos conjugados y no conjugados, puede ocurrir mediante β -escisión alílica evolucionando hasta producir productos volátiles que aceleran la pérdida de peso en el material. Los polienos obtenidos pueden sufrir procesos de entrecruzamiento y deshidrogenación catalizada para formar una lámina superficial carbonizada, la cual combinada e intercalada con la asociación de las láminas del silicato, proporciona un nanocompuesto cargado con un silicato con una clase de capa cerámica laminar-carbonizada continua.

Este inicio en la descomposición del material puede apreciarse en los valores de temperatura T_{10} y $T_{m\acute{a}x}$, obteniéndose en todos los casos unos valores de temperatura mayores para los materiales cargados que para el polímero sin cargar. La incorporación de las partículas inorgánicas a la matriz polimérica produce una estabilización ante la degradación térmica.

En los nanocompuestos con montmorillonita se encuentran estabilizaciones de hasta 60 °C para caídas de 10 % en peso bajo flujo de aire y que se hace patente con la diferencia de 84 °C existente entre el LDPE-MMT (435 °C) y el LDPE 2 (351 °C) en el máximo de pérdida de peso. Estas diferencias para los nanocompuestos se justifican teniendo en cuenta que, por una parte, el alto grado de dispersión y la gran compatibilidad entre las fases organo-inorgánica, permiten un íntimo contacto entre las cadenas del polímero y las láminas de la carga y, por otra, la acción de la estructura carbonizada del silicato, que actúa como un excelente aislante y una barrera al transporte de masas, ralentiza la liberación de los productos volátiles generados durante la descomposición. Este tipo de capa protectora está ausente para los polímeros sin cargar y para los microcompuestos, ya que al poseer una pobre cantidad de especies carbonizadas, las láminas del silicato colapsan formando un polvo grisáceo inconsistente.

Finalmente se obtiene un residuo de degradación equivalente a la fracción de carga inorgánica que forma parte de la muestra analizada, que ayuda a comprender como dependiendo de la homogeneidad del material compuesto obtenido (dispersión,

³⁰ M. Celina, G. A. George, N. C. Billingham. *Polymer Degrad. Stab.*, **42**, 335 (1993).

compatibilización, procesado, etc.) se encuentran diferentes concentraciones de carga inorgánica que intervienen en la degradación, influyendo en la estabilidad del material compuesto de diferente manera. Existen casos como el de los microcompuestos de LDPE, donde se encuentran unas diferencias en la concentración de residuos que oscilan tan sólo del 2.72 % al 1.72 %. Para los microcompuestos de HDPE se tiene una oscilación pequeña del 2.68 % al 1.77 %, y un dato anómalo del 10.90 %, y para los nanocompuestos se tienen oscilaciones grandes desde el 3.27 % al 0.34 % en flujo de N_2 y algo menores en flujo de aire obteniendo desde el 3.5 % al 5.8 %. Estas variaciones se deben a las distintas cantidades de parte orgánica de las distintas cargas (desde el 7 % de la SIL hasta el 73 % de la MMT), a la formación de residuos carbonizados y a los errores propios de la técnica. Para el caso del HDPE Somasif[®] MEE, que posee el 10.9 % de residuo, puede haber ocurrido que la muestra medida fuera más heterogénea que el promedio.

3.3.4. Difracción de Rayos X: WAXS y SAXS

Se realizan dos tipos de experiencias para estudiar la estructura cristalina de los materiales compuestos: difracción WAXS y SAXS. Ambos tipos de experiencias de Rayos X se han llevado a cabo según se detalla en el Apéndice de la Memoria (pág. 234).

Los difractogramas SAXS se obtuvieron para comprobar el aumento del espaciado interlaminar de la Cloisite 15A Modificada, en estado polvo, tras la reacción de intercambio catiónico. La Figura II-24 muestra que el espaciado interlaminar del pico de intercambio catiónico. La Figura II-24 muestra que el espaciado interlaminar del pico del plano de difracción (001) aumenta de 3.2 nm a 4.2 nm.

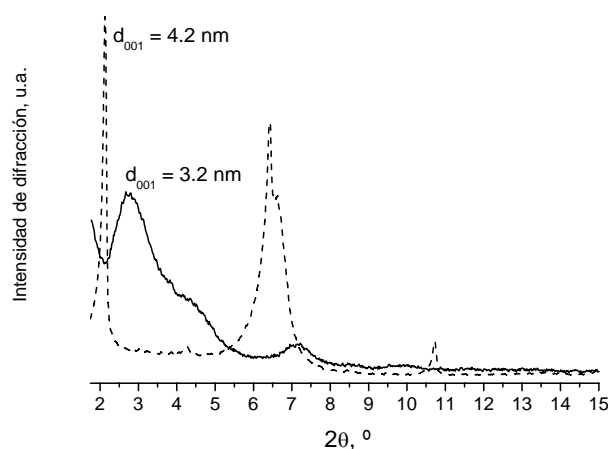
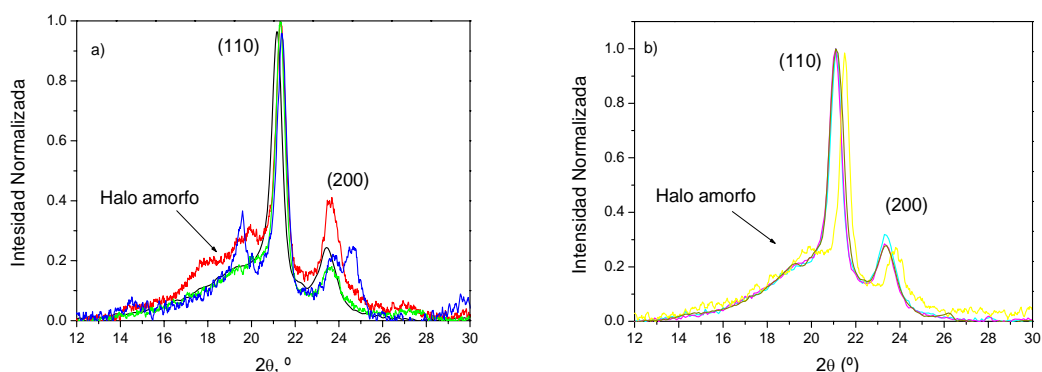


Figura II-24. Incremento en el espaciado entre las láminas de la montmorillonita Cloisite[®] 15A observado por SAXS. (—) Cloisite[®] 15A y (---) Cloisite[®] 15A Modificada

Además de la disposición y conformación adoptada por la partícula inorgánica en el composite, es también de gran importancia conocer el efecto provocado por los agregados de estas partículas sobre la morfología semicristalina del polímero. Como es bien sabido, las nanopartículas pueden tener tanto simultáneamente un gran efecto nucleante y un efecto inhibitor en la cristalización del polietileno, por lo que se pueden tener distintas morfologías cristalinas y amorfas, dando unas interfases muy diferentes en los materiales compuestos y en el polímero sin cargar.

Los difractogramas WAXS están registrados a temperatura ambiente sobre películas de 100 μm que posteriormente se utilizaron para obtener las imágenes de SEM. Así se tiene una mayor fiabilidad a la hora de correlacionar los datos experimentales de la difracción con lo observado en microscopía. De los difractogramas normalizados al máximo de intensidad del plano de difracción (110), se calcula el grado de cristalinidad, expresado en % en peso, y se evalúa la morfología y distribuciones cristalinas en las distintas matrices de polietileno.

Tanto el LDPE, como el HDPE y sus materiales compuestos derivados, cristalizan bajo el sistema ortorrómbico, no encontrando picos polimorfos de sistemas monoclinicos o triclinicos también típicos en el polietileno³¹. En la Figura II-25 y en la Tabla II-12 se muestran los resultados obtenidos de los difractogramas: los diferentes ángulos de difracción, espaciados cristalinos para los planos de reflexión de los cristales de polietileno y el % de cristalinidad. Para el polimorfo ortorrómbico se encuentra una fuerte difracción en los planos cristalográficos (110) y (200), mientras en el plano (020) aparece una muy débil y menos significativa.



³¹ G. Strobl. *The Physics of Polymers*, Ed. Springer: Berlin (1996).

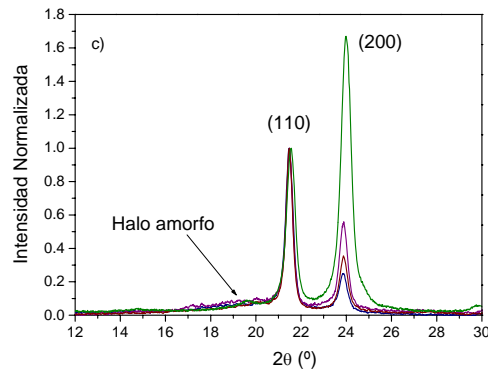


Figura II-25. WAXS obtenidos para: a) Microcompuestos LDPE: (—) LDPE 1, (—) LDPE Cloisite 15A, (—) LDPE w-Cloisite 15A, (—) LDPE Somasif MEE, b) Nanocompuestos LDPE: (—) LDPE 2, (—) LDPE SIL, (—) LDPE MMT y (—) LDPE SEP. c) Microcompuestos HDPE: (—) HDPE, (—) HDPE Cloisite 15A, (—) HDPE w- Cloisite 15A y (—) HDPE SomasifMEE

Tabla II-12. Datos obtenidos de los difractogramas WAXS para todos los materiales

Materiales	ANGULOS Y ESPACIADOS					(1-λ)
	Halo Amorfo	(110)	d	(200)	d	% peso
LDPE 1	19.36	21.29	4.17	23.60	3.77	54
LDPE Cloisite®15A	19.44	21.33	4.17	23.66	3.76	40
LDPE w-Cloisite®15A	19.50	21.31	4.17	23.65	3.76	48
LDPE Somasif®MEE	19.46	21.39	4.15	23.73	3.75	58
LDPE 2	19.32	21.11	4.21	23.38	3.81	56
LDPE SIL	19.18	21.08	4.21	23.37	3.81	59
LDPE MMT	19.79	21.51	4.13	23.82	3.73	39
LDPE SEP	19.30	21.10	4.21	23.40	3.82	65
HDPE	18.92	21.48	4.14	23.86	3.73	62
HDPE Cloisite®15A	19.32	21.48	4.14	23.86	3.73	59
HDPE w-Cloisite®15A	19.56	21.48	4.14	23.89	3.72	47
HDPE Somasif®MEE	19.54	21.55	4.12	24.00	3.71	95

La cristalinidad del polietileno se ha calculado a través de la fracción en peso de los agregados cristalinos de acuerdo a la relación $(1-\lambda) = I_c / (I_c + I_a)$, donde I_c es el área

total de los picos de difracción de la fase cristalina e I_a el área del halo amorfo. Esta relación se utiliza comúnmente en la literatura³² ya que se asume que los factores de corrección de I_c e I_a son iguales³³. El ajuste tanto de cada uno de los dos picos cristalinos como del halo amorfo se ha realizado utilizando curvas Lorentzianas³⁴. En la Figura II-26 se observa a modo de ejemplo la deconvolución realizada en el difractograma el LDPE 1, las componentes obtenidas de los agregados cristalinos y del halo amorfo.

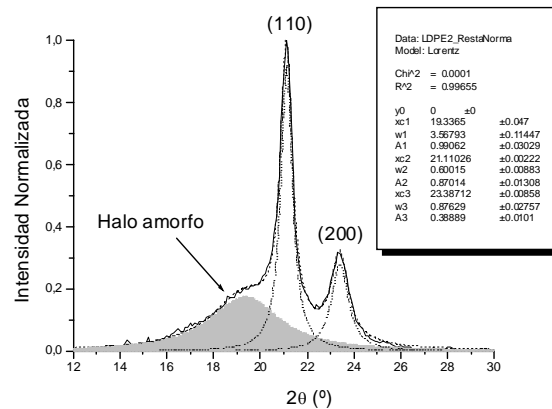


Figura II-26. Ejemplo de la deconvolución del difractograma WAXS. Componentes cristalinas y halo amorfo obtenidas del difractograma del LDPE 2

3.3.5. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Mediante este tipo de espectroscopia se ha realizado la caracterización de los grupos metilenos asignados al polietileno en los nanocompuestos. Los espectro infrarrojo de los nanocompuestos se han obtenido como se ha detallado en el Apéndice (pág. 235).

Se realizaron cuatro grupos de películas con diferentes espesores (80, 150, 250 y 450 μm), que fueron medidos para cada nanocompuesto en particular, no encontrándose diferencias atribuibles al espesor para los diferentes espectros. Se realizaron aproximadamente cinco medidas para cada uno de las películas, sobre diferentes partes de cada película. Se ha procedido de esta manera debido a que la naturaleza de las bandas estudiadas (vibraciones sensibles conformacionalmente), hace que se tenga una variación grande entre medida y medida. En este tipo de caracterización, es esencial determinar, sin dejar lugar a dudas, cual son las características de los espectros de IR de

³² J. R. Isasi, L. Mandelkern, M. J. Galante, R. G. Alamo. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **37**, 323 (1999).

³³ J. N. Hay, J. I. Langford, J. R. Lloyd. *Polymer*, **30**, 489 (1989).

³⁴ N. S. Murthy, H. Minor. *Polymer*, **31**, 996 (1990).

los materiales compuestos estudiados y cuales son causadas por la mera variación entre medida y medida. Concretamente se estudian en esta sección las bandas que aparecen entre 700 cm^{-1} y 750 cm^{-1} (modo *rocking*) y entre 1390 cm^{-1} y 1480 cm^{-1} (modo *bending*).

En la región del modo *rocking*, distintos autores han asignado hasta un total de cinco bandas a este tipo de vibraciones. Hay un consenso general en que la única banda asignada en 721 cm^{-1} es característica de secuencias *trans* en polietilenos en estado fundido; esta banda se divide en dos a 719 cm^{-1} y a 731 cm^{-1} cuando el polímero cristaliza en su forma polimórfica ortorrómbica, su forma cristalina más estable³⁵⁻³⁸. La banda que aparece entre 721 cm^{-1} y 719 cm^{-1} , es debida a la larga secuencia amorfa *trans*, mientras que la banda a 735 cm^{-1} corresponde a unidades aisladas de etileno. En este intervalo, también absorben las conformaciones de la forma cristalina hexagonal⁴⁰. La banda que ha sido el alma central de debate en el análisis espectroscópico, ha sido la encontrada a 715 cm^{-1} , que se ha asignado a la forma monoclinica del polietileno. Se ha propuesto en la literatura que este tipo de forma es un tipo de defecto asociado al cristal ortorrómbico o alternativamente como núcleos que se enlazan entre entidades cristalinas. Más recientemente se ha propuesto que la fase monoclinica también genera una banda a 1473 cm^{-1} ⁴¹.

En la Figura II-27 se observa las vibraciones del grupo metileno del LDPE utilizado en nuestros nanocompuestos, sólo, en las disoluciones concentradas al 40 % de todos los nanocompuestos y también las vibraciones de deformación de los grupos metileno incorporados en la organofilización de la montmorillonita en forma de cadenas C18. Se observa que el espectro de la montmorillonita es el más sencillo de todos, apareciendo una banda dominante y muy llamativa a 715 cm^{-1} y unas bandas pequeñas a 731 cm^{-1} y 735 cm^{-1} . Una componente en torno a 722 cm^{-1} podría ser responsable del hombro encontrado entre 715 cm^{-1} y 731 cm^{-1} . De acuerdo con las asignaciones en esta región del espectro, el sustituyente orgánico de la montmorillonita, la sal cuaternaria de tetraoctadecilo, cristaliza básicamente en el sistema monoclinico y algo en sistema ortorrómbico (731 cm^{-1}). La banda a 735 cm^{-1} aparece por la vibración de unidades

³⁵ P.C. Painter, J. Havens, W.W. Hart, J.L. Koenig. *J. Pol. Sci.: Pol. Phys.*, **15**, 1237 (1977).

³⁶ D. Daoust, S. Bebelman, N. Chaupart, R. Legras, J. Devaux, J. Costa. *J. Appl. Pol. Sci.*, **75**, 96 (2000).

³⁷ N. Kang, Y.Z. Xu, Y.L. Cai, W.H. Li, S. F. Weng, W. Feng, L. T. He, D. F. Xu, J.G. Wu, G. X. Xu. *Journal of Molecular Structure*, **562**, 19 (2001).

³⁸ R. Androsch, I. Kolesov, H. J. Radusch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **73**, 59 (2003).

³⁹ I. Karacan. *J. Appl. Pol. Sci.*, **101**, 1317 (2006).

⁴⁰ S. Tzavalas, V. G. Gregoriou. *Applied Spectroscopy*, **59**, 148 (2005).

⁴¹ H. Hageman, H. Strauss, R. G. Snyder. *Macromolecules*, **20**, 2820 (1987).

aisladas de etileno las cuales forman parte de la sal cuaternaria en la Cloisite 15A[®], que es la montmorillonita organofilizada.

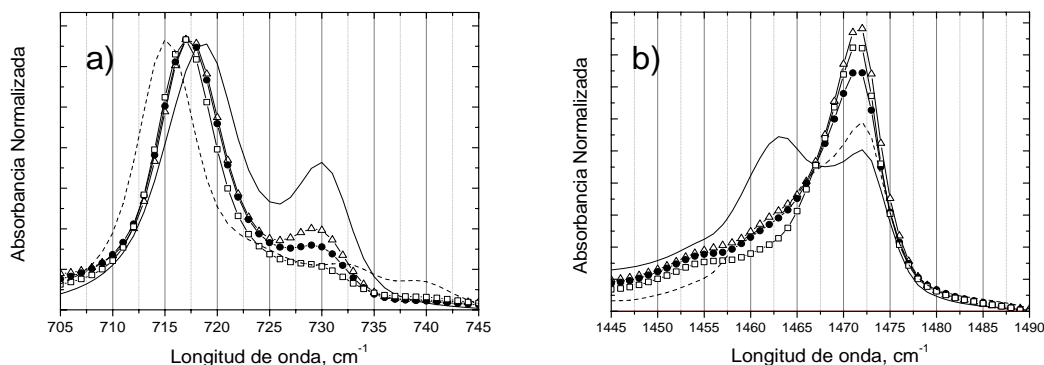


Figura II-27. Regiones de vibración de flexión del grupo metileno para LDPE 2 (—), MST40 SEP (-△-), MST40 SIL (-●-), MST40 MMT (-□-) y para la Cloisite 15A modificada (---). a) Deformaciones asimétricas en el plano tipo balanceo o *rocking* y b) deformaciones simétricas en el plano tipo tijera o *bending*

El espectro del LDPE puro consiste en una banda intensa de absorción a 719 cm^{-1} , que es la envolvente de dos componentes, una correspondiente a los cristales ortorrómbicos a $721\text{-}719\text{ cm}^{-1}$ y otra en ese mismo intervalo de longitudes de onda que corresponde a la fase amorfa. La banda pequeña que aparece a 731 cm^{-1} es debida nuevamente a celdillas cristalinas ortorrómbicas. Para las disoluciones concentradas, este tipo de vibraciones aparecen intermedias entre el polímero puro y la montmorillonita organofilizada, manteniendo la forma original del espectro. Domina una absorción a 717 cm^{-1} y también aparece una pequeña banda a 730 cm^{-1} , siendo inexistente la absorción a 735 cm^{-1} . Los tres disoluciones concentradas parecen *grosso modo* iguales, apareciendo como única diferencia una intensidad ligeramente mayor de la banda a 730 cm^{-1} y una mayor anchura para la banda a 716 cm^{-1} , en ambos casos para la MST40 SIL y sobre todo el MST40 SEP.

Que el polietileno puede cristalizar en la forma monoclinica es algo bien sabido pero, a pesar de que la celdilla ortorrómbica es la forma más estable de cristalización en una amplia gama de condiciones, la deformación plástica de los polímeros pueden hacer que la forma monoclinica sea la más estable de las dos. Así figura ya en los artículos del año 1956 de E. R. Walter y F. P. Reding⁴² y otros autores^{43,44} en un polietileno hecho

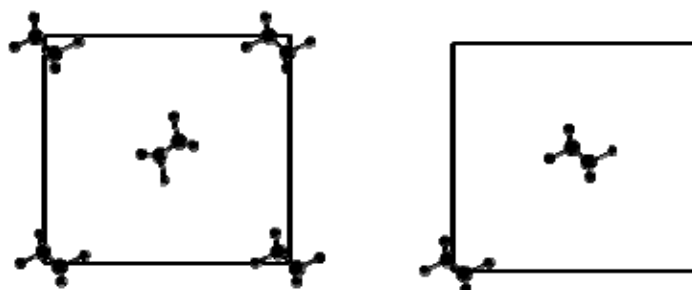
⁴² E. R. Walter, F. P. Reding. *J. Pol. Sci.*, **21**, 557 (1956).

⁴³ H. Kiho, A. Peterlin, P.H. Geil. *Polymer Letters*, **3**, 157 (1965).

⁴⁴ E. Agosti, G. Zerbi, I. M. Ward. *Polymer*, **33**, 4219 (1992).

en frío y también ha sido detectado recientemente en un polietileno enrollado⁴⁵ y en copolímeros de etileno⁴⁶. Esta estructura monoclinica se forma bajo cizalla o deformación plástica y evoluciona a la más estable estructura ortorrómbica si desaparece la tensión. Otro caso es el de las parafinas cuya cristalización puede ser ortorrómbica, cuando tiene lugar desde una disolución, o monoclinica si se verifica en masa.

Las cadenas de olefinas introducidas con los octadecilos entre las láminas de la montmorillonita de nuestro sistema cristalizan en masa y están en un medio con tensión, por tanto, no es sorprendente que los cristales de la forma monoclinica al menos, coexistan con los cristales que cristalizan en la fase ortorrómbica. El LDPE mezclado en fundido con el 25 % y el 40 % de partículas inorgánicas, cristaliza bajo cizalla y deformación plástica. De nuevo, no es sorprendente que cristalice en su forma monoclinica. Sin embargo, y dado que la mayor parte del LDPE en estos compuestos es amorfo, se puede indicar que, además de cristalizar preferentemente en forma monoclinica, la región amorfa muestra una conformación que se asemeja a la que adoptan las cadenas en la celdilla unidad monoclinica. En este momento es importante recordar que las deformaciones del grupo metileno del espectro IR son sensibles a disposiciones locales de los grupos atómicos, es decir, sensibles a estructuras conformacionales y no a estructuras ordenadas de largo alcance características de una estructura cristalina. Esto significa que una disposición local de las cadenas semejante a la de la celdilla unidad monoclinica absorberá en la misma región del IR independientemente de que se trate de una estructura amorfa o cristalina. En el Esquema II-1 se muestra la disposición de las cadenas en la celdilla unidad monoclinica y en la ortorrómbica.



Esquema II-1. Disposición de las cadenas de polietileno para la celdilla unidad en los sistemas ortorrómbico (izquierda) y monoclinico (derecha)

⁴⁵ N. Alberola, J. Perez. *J. Journal of Materials Science*, **26**, 2921 (1991).

⁴⁶ W. Hu, E. Sirota. *Macromolecules*, **49**, 5144 (2003).

A partir de los espectros de IR de las disoluciones concentradas parece ser que la región amorfa del LDPE en ellos muestra una disposición de las cadenas como la que aparece en la parte derecha del Esquema II-1, y que es a efectos de espectro IR, indistinguible de la correspondiente a un cristal monoclinico. Esta circunstancia ha sido ya observada y sugerida por otros autores.

Más evidencias de la estructura del polietileno se obtienen a partir de la vibración tipo tijera (*scissors*) de los grupos metilénicos, como aparece también en Figura II-27 b). Hay un acuerdo general en que la banda que aparece a 1450 cm^{-1} corresponde a la conformación *gauche gauche* (GG), a 1455 cm^{-1} corresponden a secuencias cortas trans amorfas, a 1463 cm^{-1} bandas de secuencias de metilenos ortorrómbicos paralelos al eje b, a 1466 cm^{-1} largas secuencias trans amorfas desordenadas y a 1472 cm^{-1} ortorrómbicas paralelas al eje a⁴⁷. Se ha visto que esta última banda aumenta en intensidad a expensas de la banda a 1463 cm^{-1} cuando el polímero es sometido a altas presiones.

La Figura II-28 muestra los espectros para dos disoluciones en nanocargas, con un 25 % en peso de MMT y de SEP.

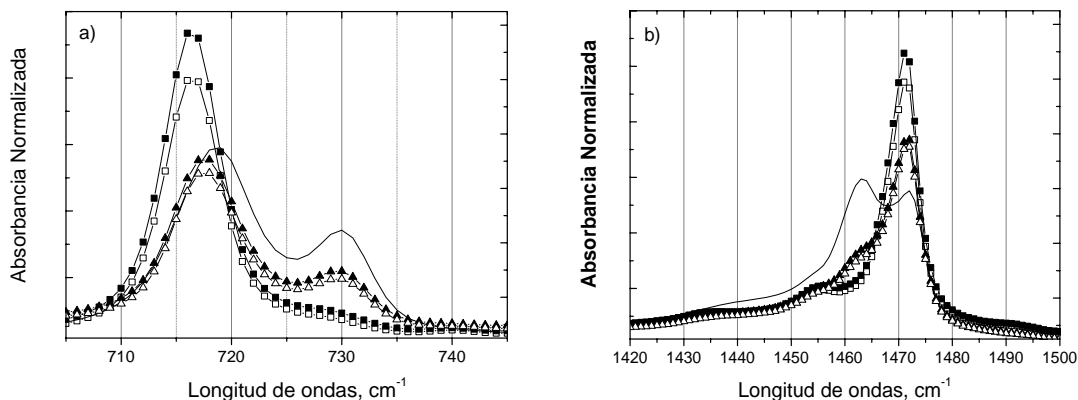


Figura II-28. Regiones de vibración de flexión del grupo metileno para: LDPE 2 (—), MST25 SEP (-△-, -▲-) y MST25 MMT (-□-, -■-). a) Deformaciones asimétricas en el plano tipo balanceo o *rocking* y b) deformaciones simétricas en el plano tipo tijera o *bending*

El espectro de MST25 SEP muestra que parte de la fase amorfa del polietileno contenido en esta disolución concentrada adopta conformaciones propias del polietileno puro, mientras que otra parte muestra conformaciones características de polietileno confinado. Por el contrario, el polietileno en la disolución concentrada que contiene

⁴⁷ I. Noda, G. M. Story, C. Marcott. *Vibrational Spectroscopy*, **19**, 461 (1999).

MMT muestra mayoritariamente conformaciones características de polietileno confinado, siendo indistinguible el espectro del MST40 MMT del MST25 MMT.

La Figura II-29 muestra los espectros para los nanocompuestos de LDPE SIL y LDPE SEP junto con el LDPE sin cargar. A medida que disminuye la cantidad de partículas inorgánicas, la restricción producida por la presencia de la partícula también disminuye y aparece una mayor fracción de conformaciones idénticas a aquellas que presenta el LDPE sin cargar.

En la Figura II-30 aparece un conjunto de muestras del LDPE MMT. El espectro del modo balanceo muestra una banda intensa a 717.5 cm^{-1} y una clara absorción a 730 cm^{-1} . En la región de las vibraciones tipo tijera aparece una absorción predominante a 1472 cm^{-1} . Estos espectros son intermedios entre los materiales compuestos de alta concentración en montmorillonita y el LDPE sin cargas. En este caso parece que el confinamiento producido al introducir el silicato laminar es significativa incluso a bajas concentraciones.

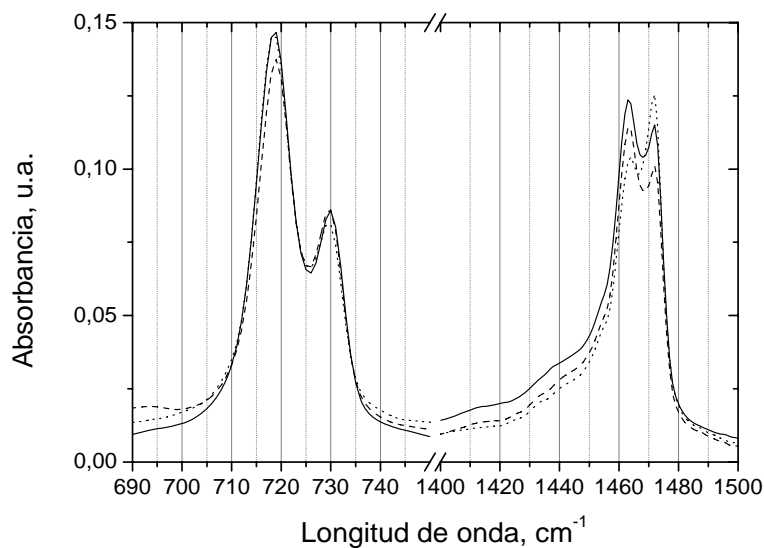


Figura II-29. Regiones de vibración de flexión tipo balanceo del grupo metileno para: LDPE 2 (—), LDPE SEP (---) y LDPE SIL (···)

Como se observa en los nanocompuestos al 5 %, el comportamiento del que contiene MMT es bien distinto de los otros dos, apareciendo conformaciones de tipo monoclinico incluso para proporciones tan bajas de carga.

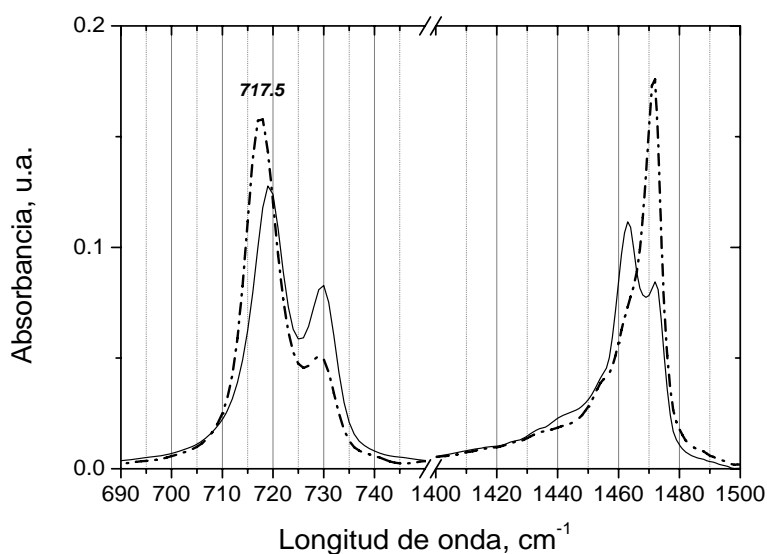


Figura II-30. Regiones de vibración de flexión tipo balanceo del grupo metileno para el LDPE 2 (—) y LDPE MMT (---)

Estos resultados forman parte de un amplio estudio llevado a cabo en el grupo de investigación, en el cual se concluye que cuando las partículas son de SEP o SIL, la dilución de los materiales compuesto concentrados implica la desaparición progresiva del confinamiento y la relajación de la conformación de la estructura del polímero, y los espectros muestran contribuciones de partes monoclinicas, amorfas relajadas y conformaciones ortorrómbicas. Esta relajación es completa en la dilución al 5 % de los materiales compuestos realizados con SEP y SIL, y la conformación de la estructura del polímero es la misma que la del LDPE sin mezclar. Cuando la partícula es MMT, la conformación estructural permanece “contraída” en el composite con el 25 % de partículas inorgánicas, e incluso cuando el composite está diluido al 5 %, existe una fuerte contribución de conformaciones monoclinicas.

Es muy interesante que, mientras que en presencia de la sílice o la sepiolita la fase monoclinica amorfa o cristalina desaparece casi completamente en todas las muestras (desde los disolución concentrada hasta la diluciones) al templar las muestras a temperaturas cercanas a los 80 °C, esto no ocurre en el caso de las muestras que contienen el silicato laminar. El orden de constricción introducida en los nanocompuestos es por lo tanto: LDPE <<<LDPE SILùLDPE SEP << LDPE MMT.

3.4. Conclusiones

1. El nanocompuesto con el 5% en peso de sílice (LDPE SIL) muestra una excelente distribución de nanoagregados de sílice de aproximadamente 70 nm de diámetro. La fase amorfa del polietileno en este nanocompuesto no muestra efectos de confinamiento, siendo su estructura conformacional la misma que en un polietileno sin cargar. La sílice tiene un conocido efecto nucleante que reduce el tamaño de las esferulitas, aunque se mantiene el crecimiento tridimensional.
2. El nanocompuesto con el 5% en peso de sepiolita (LDPE SEP) muestra una excelente distribución de fibras de aproximadamente 250 nm de longitud. La fase amorfa del polietileno en este nanocompuesto muestra ligeros efectos de confinamiento. La sepiolita muestra un fuerte efecto nucleante y da lugar a un crecimiento irregular de las esferulitas, existiendo esferulitas tridimensionales y esferulitas que crecen en la superficie de la nanocarga.
3. El nanocompuesto con el 5% en peso de MMT (LDPE MMT) muestra una excelente distribución de tactoides intercalados de MMT. La fase amorfa del polietileno en este nanocompuesto está claramente confinada. La MMT tiene un efecto supresor de la nucleación como consecuencia del mencionado confinamiento.

4. Estabilidad Dieléctrica

4.1. Introducción

Los nanocompuestos poliméricos están emergiendo como una nueva clase de materiales avanzados dentro de la ingeniería eléctrica, presentando una gran demanda en el mercado gracias a sus altas prestaciones. Se ha realizado mucho trabajo desde que en 1994 se publicaran los primeros resultados relevantes con materiales nanocompuestos aislantes, al estudiar los efectos generados en las propiedades eléctricas como consecuencia de la incorporación de nanopartículas laminares en matrices poliméricas⁴⁸. Algunas de las propiedades eléctricas más importantes de los nanocompuestos de base polimérica son la conducción y permitividad eléctrica, la erosión superficial, la ruptura dieléctrica y la resistencia a las descargas parciales siendo sin duda el aislamiento eléctrico y las propiedades de estos materiales como dieléctricos, las áreas de investigación más activas en este campo^{49,50}.

El polietileno es el material más usado como aislante eléctrico tanto para cableado subterráneo como submarino desde hace más de cuatro décadas, debido a su elevada resistencia a la ruptura dieléctrica, baja permitividad dieléctrica y factor de pérdidas, elevada estabilidad dimensional, alta resistencia a disolventes y óptimo comportamiento mecano-dinámico. Sin embargo, los polímeros experimentan procesos de envejecimiento eléctrico cuando son sometidos a una tensión eléctrica durante un periodo de tiempo prolongado, los cuales conducen a la pérdida de propiedades del material. Los materiales aislantes desarrollan procesos de degradación electroquímica (treeing o arborescencias eléctricas) cuando son sometidos a un alto estrés eléctrico local⁵¹.

La presencia de defectos o inclusiones conductoras, donde el campo local es particularmente elevado, o de huecos en los cuales pueden ocurrir descargas parciales (PD)⁵², da lugar a regiones débiles en las cuales se producen los fenómenos de arborescencias eléctricas u otros de ruptura dieléctrica. Las regiones con grandes volúmenes libres, como por ejemplo, las interfases amorfo-cristalinas o cualquier otro

⁴⁸ T. J. Lewis. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **1**, 812 (1994).

⁴⁹ J. K. Nelson, Y. Hu. *J Phys D Appl Phys.*, **38**, p. 213 (2005).

⁵⁰ D. L. Ma, Y. A. Akpalu, Y. Li, R. W. Siegel, L.S. Schadler. *J Polym Sci Part B: Polym Phys.*, **43**, 488 (2005).

⁵¹ D. L. Ma, R. W. Siegel, J. H. Hong, L. S. Schaedler, E. Martensson, C. Onneby. *J. Mater. Res.*, **19**, 857 (2004).

⁵² M. M. Ueki, M. Zanin. *IEEE Trans. Dielec. Electr. Insul.*, **6**, 876 (1999).

tipo de interfase, extremos de cadena, etc., serán por tanto las más propicias para iniciar el proceso de degradación^{49,50,53}.

La rigidez dieléctrica

Entre los varios tipos de polímeros dieléctricos, el LDPE, XLDPE y HDPE destacan como materiales en bruto en la producción de aislantes, espaciadores y también como recubrimiento de cables conductores usados en redes de distribución de energía eléctrica. Para este tipo de aplicaciones, la rigidez eléctrica es una de las propiedades que deben tenerse en cuenta a la hora de revisar la capacidad de resistencia a altos campos. La rigidez eléctrica se define como la relación existente entre el voltaje de ruptura dieléctrica y el espesor del dieléctrico, representando el campo máximo de trabajo al cual el material puede soportar indefinidamente para un sistema experimental específico⁵⁴⁻⁵⁷.

Se ha comprobado que al aumentar de manera controlada el tamaño de las esferulitas en el polipropileno, la rigidez dieléctrica disminuye^{59,60}. Esto es debido a la naturaleza de la interfase cuando se tienen grandes esferulitas, las cuales están pobladas de una gran concentración de sitios defectuosos, huecos de ahora en adelante, comparadas con las esferulitas más pequeñas⁶¹. Wagner⁶² mostró que en el polipropileno, las arborescencias eléctricas seguían en su crecimiento los límites de unión entre las esferulitas. Hosier y sus colaboradores⁶³ han concluido que la morfología semicristalina gobierna el comportamiento de la ruptura eléctrica en el polietileno y que un aumento del espacio entre lamelas, aumenta los resultados de rigidez eléctrica. Las uniones entre las esferulitas alojan los defectos segregados durante el proceso de cristalización y por lo tanto son regiones con estructuras frágiles tanto mecánica como eléctricamente.

Aunque actualmente está demostrado que la morfología semicristalina influye dramáticamente tanto en el comportamiento mecánico como en el eléctrico en los

⁵³ H. J. Wiesmann, H. R. Zeller. *J Appl Phys.*, **60(5)**, 1770 (1986).

⁵⁴ C. C. Ku, R. Liepins. Munich, Hanser Publishers, 102 (1987).

⁵⁵ R. Bartnikas Ed., Philadelphia ASTM Special Technical Publication, **926**, 589 (1987).

⁵⁶ M. Ieda. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **15(3)**, 206 (1980).

⁵⁷ K. Kitagawa, G. Sawa, M. Ieda. *Elect. Eng. Japan*, **109(2)**, 42 (1989).

⁵⁸ S. N. Kolesov. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **15(5)**, p. 382 (1980).

⁵⁹ Y. Zhao, A. S. Vaughan, S. J. Sutton, S. G. Swingler. *Polymer*, **42**, 6587 (2001).

⁶⁰ B. V. Ceres, J. M. Shultz. *J Appl Polym Sci.*, **29**, 4183 (1984).

⁶¹ J. H. Magill. *J. Mater. Sci.*, **36**, 3143 (2001).

⁶² H. Wagner. *Ann. Rep. Conf. Elec. Znsul. Dielectr. Phenom. CEIDP*, **62** (1975).

⁶³ I. L. Hosier, A. S. Vaughan, S. G. Swingler. *J. Pol. Sci. Part B: Polymer Physics*, **38**, 2309 (2000).

polímeros en general y en las poliolefinas en particular, se trata de un efecto difícil de asignar a una estructura en concreto. En un trabajo reciente, Vaughan y colaboradores^{64,65} han llevado a cabo comparaciones entre un LDPE y una mezcla de un LDPE con un 20 % de HDPE, cristalizado a 115 °C. En este segundo caso, los defectos segregados por la cristalización del HDPE son diluidos en el LDPE que ya no cristaliza, de manera que aunque se realice una cristalización de manera controlada, los defectos no se concentran en las interfases, con lo que desaparecen las regiones frágiles desde el punto de vista eléctrico. Esta muestra presenta una mayor rigidez eléctrica, que es independiente del proceso de preparación. Esto resulta muy interesante, ya que el método de preparación da como resultado esferulitas de diferentes tamaños que presentan iguales valores de la rigidez dieléctrica, en contra de lo propuesto por otros autores. Vaughan y colaboradores concluyen que el aumento de la rigidez eléctrica es debido, no al tamaño de la esferulita, sino a la estructura local de las lamelas, la cual es la misma independientemente del procedimiento de preparación. En este mismo trabajo, los autores mostraron como la incorporación de aditivos que se comportan como nucleantes puede incluso inhibir la formación de esferulitas debido a la nucleación. Sin embargo, en todos los casos en que la estructura lamelar permanece inalterada, lo mismo ocurre con los valores de rigidez eléctrica. Una morfología semicristalina consistente en lamelas con espesores gruesos da lugar a una mayor rigidez dieléctrica. Estos resultados están de acuerdo con aquellos en los cuales un perfeccionamiento de la estructura semicristalina mejoraba la ruptura eléctrica, al aumentar el espesor de las lamelas consecuencia de un adecuado tratamiento térmico.

La rigidez dieléctrica de los nanocompuestos de base polimérica que se emplean como aislantes ha sido estudiada a lo largo de estos últimos años⁵⁰⁻⁵². Algunos autores indican que la adición de partículas de carbonato de litio al LDPE produce la extinción de las esferulitas cristalinas y como consecuencia de esto, la velocidad de crecimiento de las arborescencias eléctricas a 8 kV se reduce a la mitad. El efecto más frecuente de la adición de partículas como titanía, o aditivos como negro de carbono, es la disminución en la rigidez eléctrica y también muy a menudo un incremento en la dispersión de los resultados; la causa de ambos efectos puede ser la incorporación de

⁶⁴ A. S. Vaughan, Y. Zhao, L. L. Barr, S. J. Sutton, S. G. Swingler. *Eur. Pol. J.*, **39**, 355 (2003).

⁶⁵ I. L. Hosier, A. S. Vaughan, S. G. Swingler. *J. Mater. Sci.*, **32**, 4523 (1997).

moléculas de agua o la existencia de nuevas interfases organo-inorgánicas y su comportamiento como potenciadoras del campo eléctrico local, entre otras razones.

No existe mucho trabajo hecho en materiales compuestos de polietileno y cargas inorgánicas hasta ahora. Vaughan y sus colaboradores^{66,67} han llevado a cabo trabajos muy interesantes y reveladores que han demostrado, por ejemplo, que la adición de montmorillonita puede provocar la nucleación del polietileno o no, dependiendo del tipo de montmorillonita y también del polímero utilizado. La cristalinidad afecta de forma muy importante a la propiedad dieléctrica de los materiales compuestos.

En el presente estudio, se estudia la influencia en la degradación eléctrica de la dispersión espacial, dimensionalidad e interfase (cantidad y naturaleza) de las partículas inorgánicas en los micros y nanocompuestos poliméricos. Para estudiar el comportamiento de estos materiales, se han realizado análisis de ruptura eléctrica y medidas de crecimiento del treeing eléctrico. Tanto las medidas de resistencia eléctrica como las de arborescencias se han realizado en corriente alterna (AC). La resistencia a la ruptura dieléctrica se ha medido en condiciones dinámicas de voltaje y los estudios del crecimiento de la arborescencia eléctrica se realizaron a voltajes constantes. Se comprueba que tanto la geometría de las partículas como la calidad de la dispersión, el tamaño de los agregados y tactoides y la morfología semicristalina de los materiales compuestos tienen una gran influencia en el comportamiento eléctrico⁶⁸⁻⁷⁷.

Las arborescencias eléctricas

Las arborescencias eléctricas presentan dos tipos básicos de comportamientos: las arborescencias tipo *bow-tie* y las tipo *vented*; en el primer caso la evolución de la arborescencia eléctrica parte desde la propia impureza o defecto interno del material aislante y se desarrolla a lo largo de canales ramificados que tienden a orientarse

⁶⁶ A. S. Vaughan, S. G. Swingler, Y. Zhang. *IEEJ Trans. FM*, **126 (11)**, 1057 (2006).

⁶⁷ C. D. Green, A. S. Vaughan, G. R. Mitchell, T. Liu. *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **15(1)**, 134 (2008).

⁶⁸ J. K. Nelson, Y. Hu. *Inter. Conf. on Solid Dielectrics*, Toulouse, France (2004).

⁶⁹ J. K. Nelson, Y. Hu. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **38**, 213 (2005).

⁷⁰ M. F. Frechette, M. Trudeau, H. D. Alamdari. *IEEE Conf. On Electr. Insul. And Dielectr. Phen. (CEIDP)*, Kitchener, Ontario, Canada, 14 (2001).

⁷¹ J. K. Nelson, J. C. Fothergill, L. A. Dissado, W. Peasgood. *IEEE Conf. On Electr. Insul. And Dielectr. Phen. (CEIDP)*, Cancun, Mexico, 295 (2002).

⁷² P. C. Irwin, Y. Cao, A. Bansal, L. S. Schadler. *IEEE Conf. On Electr. Insul. And Dielectr. Phen. (CEIDP)*, Albuquerque, USA, 120 (2003).

⁷³ R. Mullhaupt, G.C. Montanari, C. Zilg, D. Kaempfer, R. Thomann. *IEEE Conf. On Electr. Insul. And Dielectr. Phen. (CEIDP)*, Albuquerque, USA, 158 (2003).

⁷⁴ J. K. Nelson, J.C. Fothergill. *Nanotechnology*, **15**, 586 (2004).

⁷⁵ H. Z. Ding, B.R. Varlow. *IEEE Conf. On Electr. Insul. And Dielectr. Phen. (CEIDP)*, Boulder, USA, 332 (2004).

paralelamente a la línea del campo eléctrico aplicado. En el segundo caso, el desarrollo del fenómeno de arborescencia tiende a limitarse al lugar donde aparece un elemento conductor o semiconductor. Las arborescencias tipo *bow-tie*, dan lugar a tres morfologías diferentes:

- *Arborescencias tipo "bush"*: Están formados por múltiples canales de descarga muy finos que se comunican unos con otros dando una configuración en forma de arbusto (bush) como se muestra en la Figura II-31.

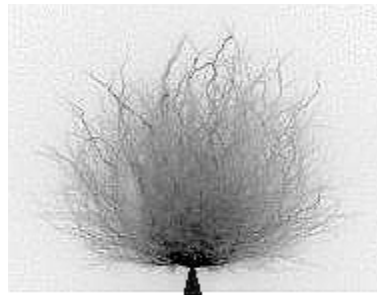


Figura II-31. Morfología bush.

- *Arborescencias tipo branch*: Tiene una estructura sensiblemente ramificada (branched) con canales cuyo diámetro decrece desde el tronco hasta la extremidad (Figura II-32).

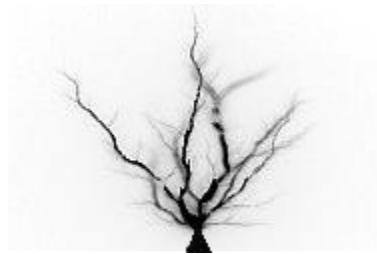


Figura II-32. Morfología branch.

- *Arborescencias tipo bush-branch*: Se obtienen morfologías como las que aparecen en la Figura II-33, donde desde una configuración en forma de arbusto se propagan canales ramificados.



Figura II-33. Morfología bush-branch.

Se manifestará una u otra morfología dependiendo de los valores de tensión y también de los valores de intensidad del campo eléctrico a los cuales se realizan las medidas⁷⁶: para valores bajos de tensión se desarrollan tipologías tipo *branch*, para valores más altos de tensión se observan morfologías tipo *bush* y entre ambas tipologías *bush-branch*. La velocidad de propagación del fenómeno depende inversamente de los valores de tensión necesarios para que aparezcan: se tiene entonces que son mayores para el tipo *branch*, seguido del tipo *bush-branch*, y menores para tipologías *bush*.

La estructura de la arborescencia eléctrica depende, por tanto, de la intensidad del campo aplicado, de la frecuencia y del tipo de forma de onda que se aplica a la muestra; al aumentar la frecuencia de onda el fenómeno de la arborescencia eléctrica se empieza a registrar a valores de tensión más bajos. Los resultados experimentales están relacionados con el tipo de tensión aplicada: si se usan tensiones de tipo impulsivo, como la tensión alterna (AC), se verifica la formación de una arborescencia con una estructura poco ramificada. Las propagaciones que se obtienen son más o menos lentas y más o menos ramificadas según los valores de tensión aplicados.

El fenómeno de la arborescencia eléctrica se puede dividir en tres fases sucesivas: el tiempo hasta la detección de la primera descarga parcial o tiempo de inicio, el crecimiento o propagación y por último la descarga. En la fase inicial se producen las condiciones necesarias para la formación de la primera descarga parcial (PD) y en consecuencia el inicio de la arborescencia; en la fase de crecimiento se produce la degradación electroquímica del polímero, generándose los canales en forma de arborescencia que le dan nombre a este fenómeno, esta segunda fase culmina con la ruptura dieléctrica y la consecuente pérdida de la propiedad aislante.

Existen varias circunstancias que dan lugar a la aparición de la primera PD y por consiguiente al inicio de las arborescencias eléctricas. En primer lugar, al aplicar el campo eléctrico entre los dos electrodos (ver el apartado de metodología experimental para observar la configuración del aparato de medida), se produce un sobrecalentamiento del dieléctrico, que tiene como consecuencia la consiguiente degradación térmica del mismo y la formación de un hueco en el extremo del electrodo. Ese hueco podría originarse también como consecuencia de la fatiga mecánica, producida tras haber aplicado una fuerza compresiva en el material aislante, causando por consiguiente una microfractura. Esa región de baja densidad tiene una menor rigidez

⁷⁶ O.P. Poznansky. *Computational and Theoretical Polymer Science*, **11**, 81 (2001).

dieléctrica que el aislante por lo que pueden producirse PD e iniciar la formación de la arborescencia. Los electrones en estas regiones de baja densidad se aceleran en presencia de un campo eléctrico, colisionando con otras moléculas gaseosas e iniciando de esta manera una descarga electrónica o descarga parcial. Por ello una excelente adhesión entre el material y el electrodo y la ausencia total de impurezas metálicas en este último, son de vital importancia a la hora de prevenir la degradación eléctrica.

De estudios experimentales previos^{77,78}, basados en la formación de un hueco en la punta del electrodo, se ha deducido que el tiempo de inducción tras el cual aparecen las arborescencias depende del campo aplicado a la muestra según la relación:

$$\log(t_i) = A \cdot (e^{-B \cdot (E_m - E_0)} - 1) \quad [1]$$

donde A y B son constantes, E_0 es el valor del campo por debajo del cual no se observa el crecimiento del treeing y E_m es el valor del campo al cual se realiza la medida.

La propagación de la arborescencia eléctrica permite el transporte de carga de manera repetida entre el electrodo y el dieléctrico. La recombinación de estas cargas iniciales da lugar a fenómenos de electroluminiscencia que pueden ser en parte responsables de la degradación del material y de la formación de micro-rupturas y microvacíos, generando una energía que puede llegar a producir rupturas de enlace en el polímero. Como consecuencia de tal proceso, aumenta el campo debido a la suma de carga positiva que se produce, que unido a los defectos en la estructura del aislante, producen PD durante todo el proceso.

Las PD que se sustentan en la arborescencia y la hacen crecer pueden interrumpirse temporalmente debido a varios factores: el primero es el aumento de la presión interna en la microfractura o microvacío, pues al sobrepasar la densidad un determinado valor el camino libre medio recorrido por los electrones es demasiado pequeño como para que adquieran energía cinética suficiente y arranquen nuevos electrones en las sucesivas colisiones; el segundo factor es la formación de una pared carbonizada conductora a lo largo de los canales que configuran la arborescencia, pared conductora que actúa como pantalla equipotencial sobre la avalancha electrónica que frena el canal de descarga⁷⁹⁻⁸⁰. Se verifica por lo tanto que los canales de descarga

⁷⁷ L. A. Dissado. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **9(4)**, 483 (2002).

⁷⁸ J. V. Champion, S. J. Dodd. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28**, 398 (1995).

⁷⁹ Y. Zho. *Ph.D. Thesis* The University of Reading (2000).

continúan formándose si el campo local en ellos es mayor que el propio de la PD. De hecho las PD se producen únicamente en los finales o extremos de las arborescencias, donde la pared carbonizada conductora todavía no se ha formado y es por los extremos por los que las arborescencias avanzan, no produciéndose descargas en el resto de la arborescencia. Este es el origen de las distintas tipologías de arborescencia.

Por último, en la etapa final de descarga se produce una perforación total del material aislante conduciendo al cortocircuito en el sistema. En el caso de la propagación tipo *branch*, será uno de los canales quién provocará la perforación del dieléctrico y en el caso de la propagación tipo *bush* será la formación de un pequeño canal de descarga favorecido por la conformación tipo arbusto.

Por todas estas razones, el estudio del origen y de la propagación de la arborescencia eléctrica en nanocompuestos poliméricos es una de las cuestiones más fascinantes en esta área. En ambos procesos, iniciación y propagación, las regiones de alto volumen libre, por ejemplo las interfases cristalinas o de otra naturaleza, juegan un papel fundamental.

Respecto al efecto de la carga inorgánica introducida, mucho se ha hablado sobre el efecto barrera producido por los silicatos laminares y actualmente existe una controversia sobre el óptimo estado en el que deben existir las partículas inorgánicas. Así la intercalación del polímero parece conducir a unas mejores propiedades eléctricas que la exfoliación⁸². Además, la morfología cristalina y amorfa del PE también se modifica al incorporar las nanopartículas. Estas pueden actuar como nucleantes, reduciendo el tamaño de las esferulitas, como inhibidores de la cristalización o modificar la estructura cristalina favoreciendo unas fases frente a otras. Un caso muy conocido es el de los nanocompuestos de nylon 6 y montmorillonita⁸³, donde esta última favorece la formación de la fase γ en lugar de la fase α , y altera así radicalmente las propiedades del nylon 6.

⁸⁰ A. S. Vaughan, S. J. Dodd, S. J. Sutton. "Electrical treeing in polyethylene: analysis by confocal Raman microprobe spectroscopy", Ann. Rep. CEIDP, New Jersey, IEEE, 534 (2003).

⁸¹ X. S. Liu, A. S. Vaughan, G. Chen. "A Raman spectroscopic study of bulk and surface ageing phenomena in polyethylene", Ann. Rep. CEIDP, New Jersey, IEEE, 145 (2003).

⁸² R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis. *Chem. Mater.*, **5**, 1694 (1993).

⁸³ Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurachi, O. Kamigaito. *J Polym Sci A*, **31**, 983 (1993).

Las descargas parciales superficiales

Las descargas parciales (PD) son descargas eléctricas que se desarrollan en regiones de baja densidad de un sistema aislante (huecos, defectos, inclusiones conductoras, zonas de gran volumen libre, etc), cuando es sometido a un campo eléctrico^{84,85}. Estas descargas no causan de manera inmediata la ruptura eléctrica total del material, pero su efecto es acumulativo e irreversible, provocando un progresivo proceso de degradación del material aislante y de sus propiedades. La presencia de estas PDs durante largos periodos de tiempo, pueden dañar la microestructura del material provocando la pérdida total de la propiedad aislante. Son estas descargas precisamente las responsables del crecimiento de arborescencias eléctricas en el interior de los aislantes.

Las PDs son una de las causas principales de degradación en sistemas de aislamiento en equipamientos eléctricos bajo unas condiciones normales de uso, especialmente en materiales derivados orgánicos, como son los polímeros. Todavía hoy en día, a pesar de la gran importancia tecnológica que posee, se sabe poco sobre las bases que dominan los mecanismos de degradación. La investigación dentro de este fenómeno se ha centrado principalmente sobre dos áreas: i) la mejor detección y caracterización de las PDs y ii) el estudio *a posteriori* de las transformaciones químicas sufrida en el material aislante tras la degradación eléctrica. Para el primero de ellos se han diseñado células de medida y sistemas de adquisición de datos muy sofisticados que han proporcionado información sobre la gran cantidad de características involucrado en el fenómeno de las PDs, como del voltaje de inepción, la frecuencia de repetición, la amplitud de las descargas y la fase del voltaje suministrado en el momento en que aparece la descarga parcial cuando trabajamos en condiciones de corriente alterna⁸⁶⁻⁸⁸. La introducción de la técnica de medida de la resolución de fase de descargas parciales (PRPD) ha mejorado de manera considerable la detección y medida de las PD, pero como el volumen de datos suministrados es ingente, se antoja vital una aproximación estadística. Las modificaciones químicas introducidas después de la degradación eléctrica se han estudiado por análisis químico superficial, que ha suministrado mucha información sobre el estado final del material⁸⁹⁻⁹².

⁸⁴ J. H. Mason. *IEEE Trans. Electr. Ins.*, **13**, 211 (1978).

⁸⁵ R. Bartnikas. *ASTM Special Technical Publication Eng. Dielectrics*, **1**, 669 (1979).

⁸⁶ G. Coletti, F. Guastavino. *Nordic Insulation Symposium, NORD-IS 92, 5.2:1*, Vasteras (1992).

⁸⁷ R. Bozzo, L. Centurioni, F. Guastavino. *IEEE Trans. Electr. Ins.*, **28**, 1050 (1993).

⁸⁸ G. Coletti, F. Guastavino. *Proc. 4th ICSD*, **160**, Sestri Levante, Italia (1992).

⁸⁹ P. Dejean. *Proc. 4th ICSD*, **181**, Sestri Levante, Italia (1992).

⁹⁰ Y. I. Mitchenko. *Polymer Science USSR*, 406 (1989).

Las condiciones experimentales reproducen generalmente PDs bajo las condiciones normales de uso de los sistemas de aislamiento. Una descarga eléctrica en un gas implica la generación de varias especies, todas ellas altamente reactivas. Si son generadas en aire se encuentran; O₂, O₃, NO_x, etc, lo que conduce a la formación de productos de oxidación, ramificaciones, rotura de cadenas, insaturaciones, etc. Para el caso de poliolefinas se ha encontrado después de una importante degradación con PDs, una gran cantidad de cristales de ácido oxálico. Los cambios producidos en la morfología de la superficie del polímero se estudian normalmente usando microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que las transformaciones y productos formados por espectroscopia IR o por XPS.

Como ya se ha comentado a lo largo de este capítulo, el interés en nanocompuestos poliméricos usados como aislantes eléctricos está creciendo constantemente. Se han escrito cientos de publicaciones que muestran el aumento de la estabilidad eléctrica, además de su excelente estabilidad térmica y su alta calidad mecánica⁹³. La existencia de otras propiedades como las propiedades barrera a gases o humedad y la resistencia a ciertos agentes contaminantes, hacen esta clase de materiales muy atractivos y prometedores para ciertas aplicaciones industriales.

La dispersión de nanopartículas inorgánicas puede tener un alto impacto en rendimientos a corto plazo (por ejemplo en la rigidez eléctrica), pero incluso mayores impactos en los mecanismos que actúan en la degradación a medio y largo plazo como son la arborescencia eléctrica y la erosión inducida por descargas parciales superficiales (DPS)⁹⁴⁻⁹⁵.

Se ha demostrado que la resistencia a la creación de PDs aumenta en nanocompuestos de poliamida con silicatos laminares^{97,98}. La superficie de unas películas de poliamida sin nanocargas y otras películas con el 2, 4 y 5 % en peso de nanocargas se expusieron a la acción de las descargas parciales usando un electrodo de

⁹¹ J. J. Xu. *Trends in Polymer Science*, **3**, 234 (1995).

⁹² N. Izeki. ETG Conference. Long-Term performance of HV insulating systems, Berlin (1985).

⁹³ M. Alexandre, Ph. Dubois. *Materials Science and Engineering*, **28**, 1 (2000).

⁹⁴ J. M. F. Flechette, R.Y. Larocque, M. L. Trudeau, R. Veillette, K. C. Cole, M. T. Ton That. *Proceedings of 2005 IEEE-CEIDP*, Nashville, USA, 727 (2005).

⁹⁵ A. Motori, F. Piattelli, A. Saccani, G. C. Montanari, R. Mulhaupt. *Proceedings of 2005 IEEE-CEIDP*, Nashville, USA, 195 (2005).

⁹⁶ F. Guastavino, G. Coletti, A. Dardano, G. C. Montanari, F. Deorsola, M. Di Lorenzo Del Casale. *Proceedings of 2005 IEEE-CEIDP*, Nashville, USA, 478 (2005).

⁹⁷ T. Tanaka, G. C. Montanari, R. Mulhaupt. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **11**, 764 (2004).

⁹⁸ M. Kozako, N. Fuse, Y. Ohki, T. Okamoto, T. Tanaka. *Proceedings of 2003 IEEE-CEIDP*, Albuquerque, USA, 75 (2003).

tipo IEC, aplicando un voltaje de 6 kV en función del tiempo. El resultado obtenido fue un aumento extraordinario en el tiempo de resistencia a las descargas parciales por parte de los materiales nanoestructurados. Las imágenes SEM mostraron como las descargas atacaron la superficie del nanocompuesto, degradando selectivamente las regiones del polímero entre las nanocargas dejándolas de lado antes de introducirse en el interior del material. Hay que destacar que las nanocargas inorgánicas son más resistentes a las PDs y poseen mayores permitividades eléctricas que los polímeros *per se*, por ello las regiones que contienen partículas inorgánicas, como las regiones cristalinas del polímero son más resistentes a las descargas parciales que las regiones amorfas y las interfases (cristal-cristal o cristal-partícula inorgánica). En este tipo de medidas la óptima dispersión de las nanocargas en la matriz juega un papel muy importante, ya que los agregados inorgánicos en la superficie pueden actuar como agentes que atrapan carga acelerando el proceso de degradación.

Para predecir el tiempo de servicio del material hay que conocer las distintas variables que pueden modificar las características de las PDs. F. Guastavino y sus colaboradores⁹⁹ encontraron que el tiempo al cual aparece la ruptura eléctrica está determinado por la variación con el tiempo de degradación de la intensidad aparente de las descargas:

$$\log t_b = \log a - b \log m \quad [2]$$

donde t_b es el tiempo hasta la ruptura dieléctrica y $m = (dI/dt)$ o (dW/dt) . Esta relación muestra que el tiempo máximo en servicio del material depende del incremento de la carga media (corriente eléctrica) o del incremento de la energía eléctrica (potencia eléctrica) durante el periodo de degradación y no de la magnitud de carga media o de energía eléctrica por ellos mismos. Esta relación se comprobó variando todas las condiciones experimentales en la medida de lo posible, como por ejemplo, la naturaleza del polímero, el espesor de las películas de medida, las condiciones de humedad y la amplitud del voltaje de medida. El hecho experimental es que el tiempo de ruptura eléctrica varía según los cambios en dI/dt y dW/dt al modificar las condiciones de humedad y la estructura del polímero.

⁹⁹ F. Guastavino, P. Tiemblo. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **4**, 189 (1997).

Los modelos de degradación presentados por el F. Guastavino permitieron predecir el tiempo hasta la ruptura y entender con mayor detalle la naturaleza del fenómeno de las descargas parciales superficiales. El comportamiento de los polímeros ante un tratamiento con PDs depende de las condiciones de humedad y de las características de la superficie, como la absorción de agua y la conductividad eléctrica. Existe un valor crítico de la humedad relativa a partir del cual los tiempos de vida de los polímeros sometidos a descargas parciales disminuyen drásticamente¹⁰⁰.

En este trabajo se realizan estudios de propiedades dieléctricas en los nanocompuestos, teniendo en cuenta las distintas características de las cargas, que poseen diferente naturaleza superficial y distintas relaciones de aspecto, de orientación, forma y tamaño. Para comprender cómo se comporta cada uno de los nanocompuestos frente a las PDs, se seguirán cuatro puntos como factores que influyen en la medida: i) la compatibilidad existente entre la carga y la matriz, ii) dispersión o espacio interpartícula, iii) morfología cristalina del polímero y iv) interacción mesoscópica y calidad de las interfaces.

Como se ha explicado en el apartado de caracterización de los nanocompuestos (pág. 156), la homogeneidad en la dispersión y el grado de agregación de las nanopartículas inorgánicas en la matriz de LDPE se ha realizado con la ayuda de dos tipos de microscopías: electrónica de barrido (SEM) y electrónica de transmisión (TEM).

Con la finalidad de comparar el efecto producido por la degradación eléctrica entre los polímeros con nanocargas y sin cargar, se han definido ciertos parámetros previos a la medida: humedad relativa, temperatura, espesor de las muestras, voltaje y tamaño del electrodo. Se ha diseñado una célula de medida en PMMA (polimetilmetacrilato) para tener una configuración óptima de los electrodos respecto al tipo y tamaño de las muestras a analizar.

4.2. Metodología Experimental

4.2.1 Resistencia Dieléctrica

Las medidas se efectuaron sobre muestras de los micro- y nanocompuestos de PE, de tamaños en torno a $8\text{ cm} \times 8\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ de espesor para los nanocompuestos y de $8\text{ cm} \times 8\text{ cm} \times 0.2\text{ mm}$ para los microcomposites, con la ayuda de un autotransformador

¹⁰⁰ F. Guastavino, P. Tiemblo. *Polymer Engineering and Science*, **38**, 119 (1998).

variable y un voltímetro. Los mecanismos de medida aparecen detallados en el Capítulo Apéndice (pág. 244).

Los valores de campo de ruptura, E_{BD2} , se calculan respecto de los valores de voltaje de ruptura, V_{BD} , y al espesor nominal de cada muestra. Para poder comparar valores experimentales estadísticamente se refiere el valor de E_{BD2} a 1 mm de espesor. Para esto se emplea la Ecuación 3 que aparece a continuación y así se obtienen unos valores de E_{BD1} .

$$E_{BD1} = E_{BD2} \cdot \sqrt{d_m} \quad [3]$$

donde el valor d_m es el espesor de la muestra en mm, E_{BD2} es el valor de ruptura dieléctrica de cada muestra y E_{BD1} el valor de ruptura referido a 1mm de muestra para el cálculo estadístico.

Estos resultados se analizaron mediante análisis estadístico Weibull (Ecuación 3). La distribución Weibull está basada en el hecho de que los fallos que sufre el sistema en general dependen de los fallos que se producen en los puntos débiles del mismo, como ocurre en el caso de la resistencia eléctrica.

$$F(E_{BD}) = 1 - \exp(-(E_{BD}/\alpha)^\beta) \quad [4]$$

El parámetro de escala α representa el valor de intensidad correspondiente a la probabilidad de fallo de un 63.2 %. El parámetro de forma β representa la distribución de dispersión de los datos. A mayores valores de β , menor dispersión de los valores. Normalmente, los parámetros de escala y de dispersión son estimados por el Maximum Likelihood Estimation Method (MLE)¹⁰¹.

Los valores obtenidos experimentalmente para las pruebas de resistencia dieléctrica se representan en la Tabla II-13:

¹⁰¹ N. H. Malik, A. A. Al-Abdullah, A. A. Al-Arainy, M. I. Qureshi. *Eur Trans Electr Power*, **16**, 205 (2006).

Tabla II-13. Valores experimentales de las pruebas de resistencia dieléctrica

Muestra	Valores Breakdown [KV] E_{BD1}								Parámetros Weibull		
	Nº Muestras								\bar{E}_{BD1}	α [KV/mm]	β
	1	2	3	4	5	6	7	8			
LDPE 1	33.0	32.1	38.8	36.1	26.8	32.1	36.6	25.8	32.3	34.4	6.8
LDPE Cloisite15A	57.5	48.5	47.0	59.6	50.5	41.2	42.4	52.4	49.9	52.9	7.2
LDPE w-Cloisite15A	50.8	59.6	61.8	56.6	48.5	47.5	48.5	46.1	52.4	55.4	7.9
LDPE Somasif MEE	56.9	46.2	40.8	49.0	50.0	52.2	44.6	53.0	49.1	51.5	9.1
HDPE	50.9	48.0	49.5	48.1	55.1	47.5	43.9	50.9	49.2	50.9	14.0
HDPE Cloisite15A	59.2	53.4	35.0	56.1	53.5	63.1	48.5	55.0	52.8	57.5	5.0
HDPE w-Cloisite15A	44.4	53.5	57.7	55.5	63.8	39.2	46.5	57.4	52.2	56.1	5.9
HDPE Somasif MEE	40.8	49.0	41.2	50.3	56.9	62.6	54.9	51.0	50.8	54.4	6.3
LDPE 2	33.9	37.5	36.1	36.1	35.4	-	-	-	35.8	36.4	29.0
LDPE SEP	38.2	39.6	38.2	38.2	38.9	-	-	-	38.6	38.9	78.5
LDPE SIL	35.4	37.5	36.8	40.3	38.9	-	-	-	37.8	38.7	22.0
LDPE MMT	43.8	42.4	42.4	41.9	43.8	-	-	-	42.9	43.2	55.7

4.2.2 Arborescencias Eléctricas

El estudio del crecimiento de la arborescencia eléctrica se ha realizado en los nanocompuestos de LDPE, que se procesaron para realizar configuraciones con electrodos punta-plano. Se procesaron placas cuadradas para cada material, procesada por compresión a 90 °C y presión de 190 bares y dimensiones de 8 cm x 8 cm x 6 mm, se talló con ayuda de una cuchilla caliente de acero para obtener los bloques de de 2.5 cm × 2.5 cm × 6 mm de dimensiones finales, que son los que se utilizaron a la hora de realizar las pruebas. Tanto el método de procesado de las muestras, como el sistema de

pruebas que se utiliza, vienen explicados con detalle en el Apéndice (págs. 245-248). Con estas medidas se calcula el tiempo al cual se produce la primera descarga parcial (Time To Inception = TTI) y el tiempo de propagación de la arborescencia eléctrica (Propagation Time To Breakdown, PTBD), y sumando ambos se obtienen los valores finales del tiempo hasta la ruptura dieléctrica (Breakdown Time, BDT). Para calcular estos tiempos se aplica un valor de amplitud rms constante. En el caso de la medida de las descargas parciales se usa el detector de PD, en realidad, el TTI considera el tiempo que transcurre desde el momento en el que se empieza a aplicar el voltaje de medida hasta que se registra la primera descarga parcial, iniciando así el proceso de arborescencia eléctrica. Los pulsos de las descargas parciales son observados gracias a un detector selectivo del ancho de banda acoplado a un osciloscopio digital y registramos el momento cuando la señal en el detector excede en amplitud al menos tres veces la señal del ruido en la medida. Para los PTBD, se considera desde la aparición de la primera descarga parcial hasta la ruptura eléctrica del material, caracterizada por el consecuente cortocircuito en el sistema que marca el final de la prueba eléctrica.

De manera preliminar a las medidas de las experiencias de arborescencia eléctrica, se han realizado distintas pruebas en la célula de trabajo para conocer el valor de tensión donde se detecta la primera descarga parcial, TIV (Treeing Inception Voltage) y registrar la tensión donde se produce la ruptura eléctrica del material, BDV (Breakdown Voltage). Las pruebas se midieron de manera dinámica con una rampa de tensión de 500V/s. Las medidas son iguales a las realizadas en el caso de la rigidez dieléctrica, pero en esta ocasión se utilizan unos electrodos con una configuración distinta. La finalidad de estas pruebas preliminares es calcular las tensiones donde suceden los fenómenos del TIV y BDV, para conocer los tiempos aproximados a los cuales aparecerán cuando se realicen las medidas a tensiones constantes. Realizamos cinco experiencias para cada una de las muestras, observando la homogeneidad de los valores de tensión obtenidos. En la Tabla II-14 se representan las medias de estos valores de tensión, tanto para el TIV como para el BDV.

Tabla II-14. Valores medios calculados de las medidas realizadas para el cálculo del TIV y BDV

V (kV)	LDPE	LDPE-SEP	LDPE-SIL	LDPE-MMT
TIV	10.5	11.1	13.0	34.5
BDV	41.5	40.0	36.0	50.0

Como se observa de la Tabla anterior, las medidas de arborescencia eléctrica sólo se han realizado para los nanocompuestos y no para los microcomposites debido al largo periodo de tiempo necesario para su estudio y a la duración de la estancia que fue de tres meses. Los valores de tiempos obtenidos para cada material se recogen en la Tabla II-15 y son resultados de la media resultante entre un mínimo de tres valores experimentales.

Tabla II-15. Valores experimentales de las pruebas de treeing eléctrico

V	LDPE			LDPE-SEP		
	(kV)	TTI (s)	PTBD (s)	BDT (s)	TTI (s)	PTBD (s)
8	75240	81900	157040	142308	28188	170496
10	1620	8154	9774	11730	11772	23502
15	0	61902	61902	252	24714	24966
18	0	61992	61992	0	26280	26280
20	0	42390	42390	0	35136	35136
23	0	39402	39402	0	23436	23436
26	0	34686	34686	0	23220	23220
29	0	21672	21672	0	18720	18720

V	LDPE-SIL			LDPE-MMT		
	(kV)	TTI (s)	PTBD (s)	BDT (s)	TTI (s)	PTBD (s)
8	12888	43128	56016	10620	308556	319176
10	774	6138	6912	2710	73440	76150
15	936	36792	37728	648	30888	31536
18	1800	27504	29304	1200	27720	28920
20	126	22086	22212	420	24102	24522
23	0	24444	24444	738	26082	26820
26	0	12636	12636	0	486	486
29	0	13536	13536	0	1512	1512

4.2.3 Descargas Parciales Superficiales (DPS)

Las medidas de la descargas parciales superficiales de los nanocompuestos de LDPE se realizaron sobre películas de dimensiones 80 mm × 80 mm × 0.15 mm, preparados por moldeo por compresión a 120 °C, a una presión de 190 bar durante 3 min. La configuración del sistema de medida se detalla en la página 248 del Apéndice.

Medidas de descargas parciales superficiales: Las medidas de PDs se realizaron aplicando un voltaje sinusoidal alterno, con una frecuencia de 50 Hz y una amplitud de 7500 V, utilizando tres muestras por cada material. La ruptura dieléctrica de la película marca el final de la medida. Se tomaron los tiempos de vida para cada muestra y el resultado se utilizó para realizar una comparación entre el comportamiento exhibido por la matriz de LDPE y los nanocompuestos¹⁰². Las medias de los valores de tiempos de vida junto a su desviación estadística se representan en la Tabla II-16. El valor dado para LDPE SEP es preliminar pues sólo se ha realizado una medida, razón por la que no consta la desviación estadística.

Tabla II-16. Valores experimentales de las pruebas de PDs

Muestra	Tiempo Vida Medio, s	Desviación Estadística, s
LDPE 2	172764	15030
LDPE SEP	329868	-
LDPE SIL	222300	26009
LDPE MMT	256716	25158

4.3. Resultados

Las medidas realizadas a tensión constante o de manera dinámica ofrecen resultados complementarios y como se verá más adelante, coherentes.

Ruptura Dieléctrica-Tensión variable: De los resultados de las medidas de resistencia eléctrica se puede ver como, para los tres tipos de muestras, la introducción de la carga aumenta el valor de tensión a la cual se produce la ruptura eléctrica del material. Como se observa en la Figura II-34, son los microcomposites de LDPE los que muestran mayores aumentos de los valores medios de tensión, obteniendo unos incrementos de hasta el 62 % para el microcomposite de LDPE w-Cloisite 15A. De los gráficos de

¹⁰² F. Guastavino, G. Coletti. *Proceedings of 2007 IEEE-CEIDP*, Vancouver, Canadá, 244 (2007).

barras para los valores estadísticos de Weibull se obtiene el mismo resultado con un 63.2 % de probabilidades de fallo. Los valores más altos de rigidez dieléctrica son los obtenidos para el HDPE y sus microcompuestos, llegando hasta unos valores de tensión de 52.8 kV para el HDPE Cloisite 15A, aunque ciertamente son unos incrementos muy poco significativos respecto del polímero sin cargar. En términos relativos los mayores incrementos de rigidez dieléctrica se producen en los microcompuestos de LDPE.

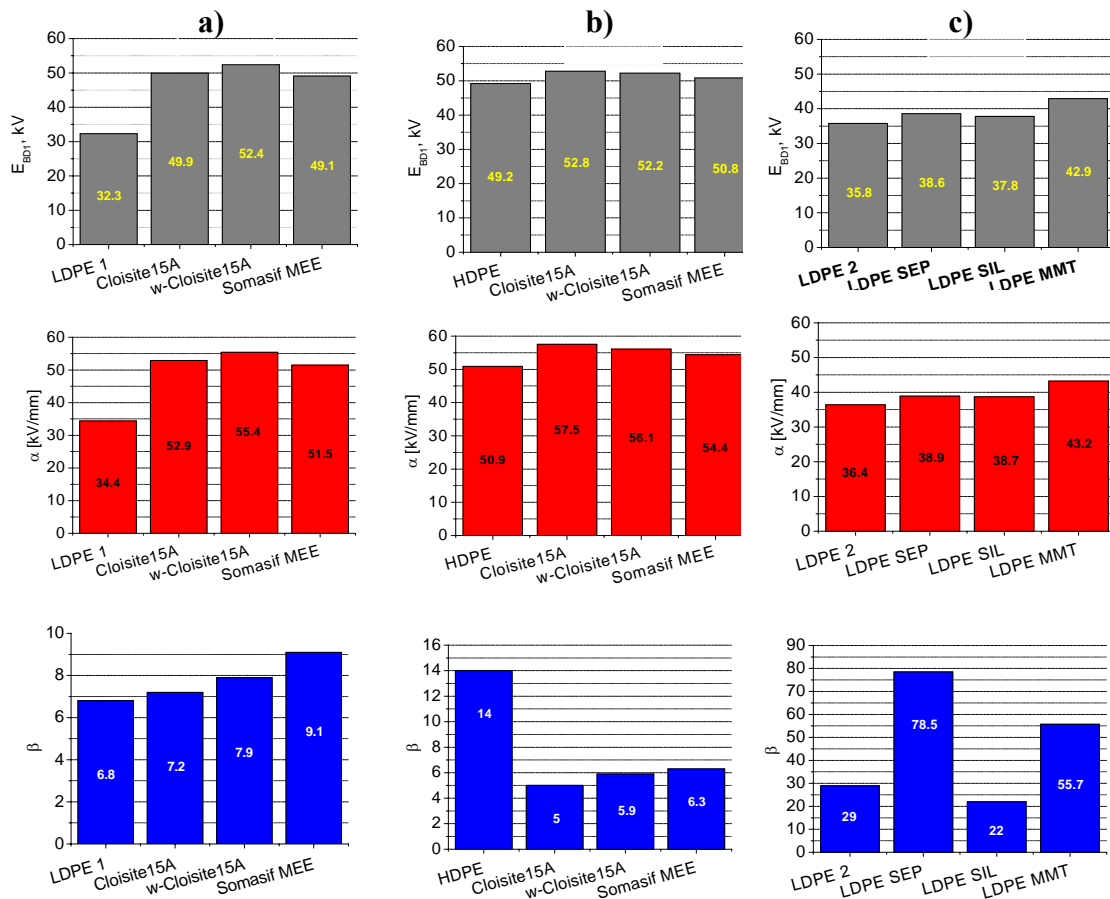


Figura II-34. Gráfico de barras donde se representan los valores medios de resistencia dieléctrica (gris), valores de α de Weibull (rojo) y β de Weibull (azul) para a) los microcompuestos de LDPE, b) microcompuestos de HDPE y c) nanocompuestos de LDPE.

El parámetro β de Weibull, que representa la distribución de los datos, refleja la homogeneidad de los resultados obtenidos para las cinco medidas realizadas. Este valor es, por una parte, indicio de la calidad de dispersión de la carga dentro de la matriz, y de una óptima interfase organo-inorgánica dado que la aparición de interfases de baja calidad daría lugar a huecos que indudablemente promoverían el inicio de la degradación eléctrica. Sin lugar a dudas son los resultados para los nanocompuestos los

que más altos valores de β poseen, demostrando que el método de procesado seguido a la hora de dispersar las nanocargas ha sido apropiado.

Cabe destacar en este punto, como uno de los resultados más notables de esta Memoria, los valores obtenidos en los nanocompuestos LDPE-SEP y LDP-MMT para el parámetro β de Weibull, con valores de 78.5 y 55.7 respectivamente aumentando más de dos veces el obtenido para el LDPE2 sin cargar. Son valores que, tras una meticulosa revisión bibliográfica, no tienen parangón en este campo. Más adelante se discutirá el posible origen de esta homogeneidad. Es importante hacer notar que se trata de valores que no se encuentran tampoco para polímeros puros, es decir, desde el punto de vista de la ruptura eléctrica son materiales mucho más homogéneos que el polímero de partida. Esta homogeneidad es fundamental a la hora de aplicar estos materiales, pues cuando se manejan los márgenes de seguridad no son tan importantes los valores medios como los valores mínimos que puede alcanzar una propiedad. En este sentido, si se observan los valores de la Tabla 1, las diferencias de resistencia eléctrica entre los distintos compuestos son superiores si se tienen en cuenta los valores mínimos.

Arborescencia Eléctrica-Tensión constante: De los valores de tensión obtenidos para el TIV y el BDV realizadas con el dispositivo para las medidas de la arborescencia eléctrica (Tabla II-14), cabe destacar el alto valor de tensión obtenido para el LDPE MMT hasta la aparición de la primera descarga parcial comparada con el polímero puro. En la Figura II-35 se aprecia como el valor de TIV para el LDPE MMT es tres veces el obtenido para el LDPE 2 y superior también para cualquiera de los otros dos nanocompuestos.

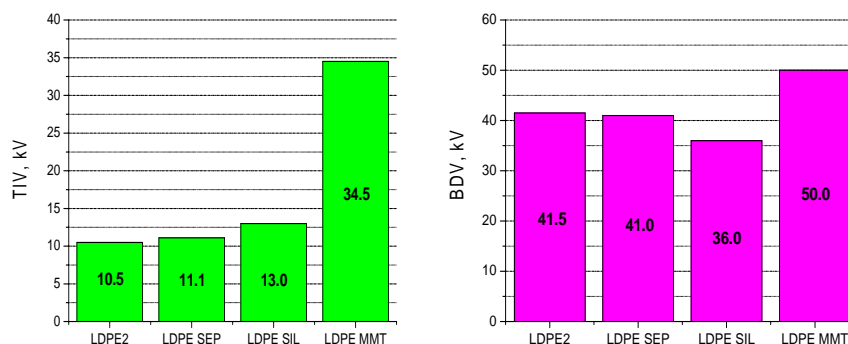


Figura II-35. Histograma para los valores de TIV y BDV.

Los valores de tensión a los que se produce la ruptura dieléctrica del material parecen estar bastante próximos al valor obtenido para el LDPE sin cargar, con la excepción de nuevo del LDPE MMT que aparece con el valor más alto, lo que hace prever unos tiempos de aparición y de crecimiento de la arborescencia eléctrica mayores que para el resto de las muestras.

Como ya se explicó anteriormente, los experimentos de medida de arborescencias eléctricas proporcionan información tanto del tiempo que transcurre hasta que se produce la primera descarga parcial (TTI), del tiempo de propagación de la arborescencia eléctrica (PTBD), como del tiempo transcurrido desde el inicio de aplicación de la tensión hasta la ruptura eléctrica del material (TBD). En la Figura II-36 están representados los tiempos TTI de cada nanocomposite frente al LDPE 2 sin carga. Se observa como sólo para el LDPE SEP por debajo de unos valores de tensión de 15000V se retrasa la aparición de la primera descarga parcial respecto de los TTI del LDPE 2.

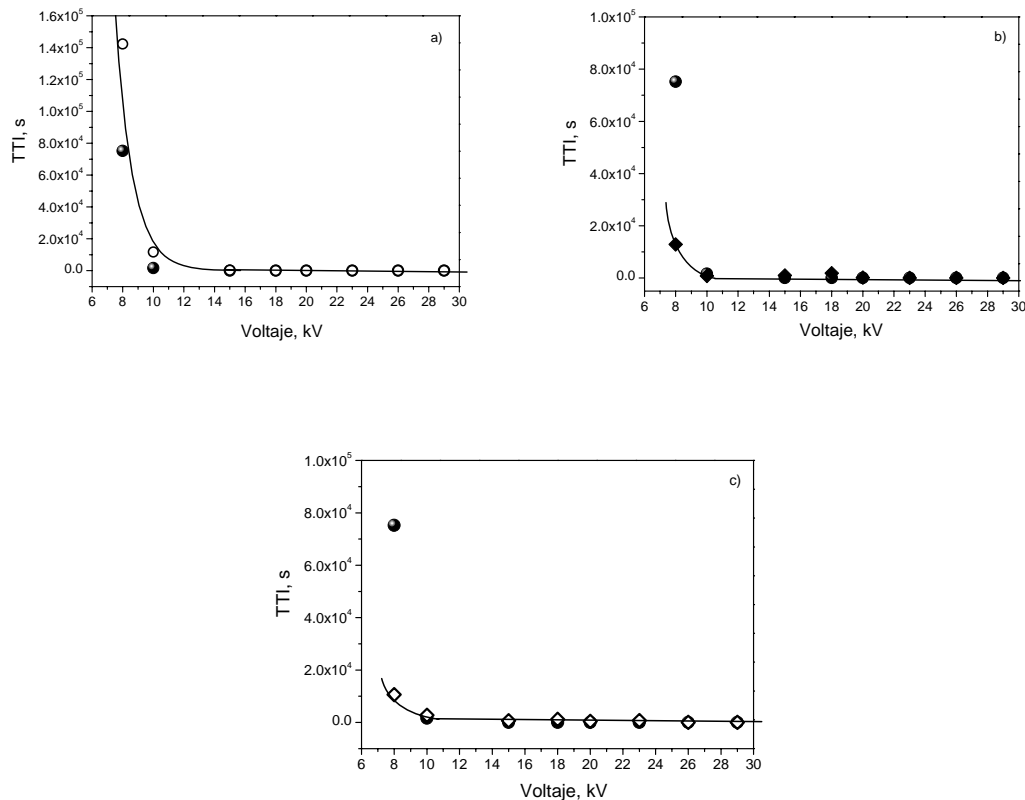


Figura II-36. Gráficas comparativas de los TTI obtenidos para los tres nanocompuestos frente al LDPE2 (●): a) LDPE SEP (○), b) LDPE SIL (◆) y c) LDPE MMT (◇).

En la Figura II-37 se representan los tiempos de propagación de la arborescencia eléctrica en función de la tensión. Como se observa en la gráfica, la transición de *branch* a *bush* en el tipo de crecimiento de la arborescencia eléctrica ocurre entre los 10 kV y 11 Kv ⁷⁵, obteniendo comportamientos distintos en los dos intervalos de voltaje.

Para voltajes inferiores a 11 kV, se tiene una morfología tipo *branch* y se obtienen unas propagaciones más lentas según disminuye el voltaje. Además se observan comportamientos diferenciados según la partícula que forme parte del nanocomposite. En este intervalo de voltajes se obtiene que el LDPE MMT es la muestra que emplea mayores tiempos en la propagación de la arborescencia eléctrica. A valores cercanos al voltaje de transición también el LDPE SEP retrasa la propagación de la arborescencia comparada con el LDPE 2. Los nanocompuestos con sílice muestran por debajo de 11 kV menores TTI y menores PTBD.

Para voltajes superiores a 10 kV se tiene un comportamiento idéntico para las tres partículas: mayores velocidades de propagación de la arborescencia en nanocompuestos que en el polímero sin cargar y mayores o iguales tiempos hasta la aparición de la primera descarga parcial (TTI). Parece claro que la introducción de las nanocargas en el polímero produce una aceleración en la propagación de la arborescencia a voltajes mayores al de la transición *branch-bush* y un retardo en la propagación a voltajes inferiores de 11 kV para los nanocompuestos con montmorillonita y sepiolita.

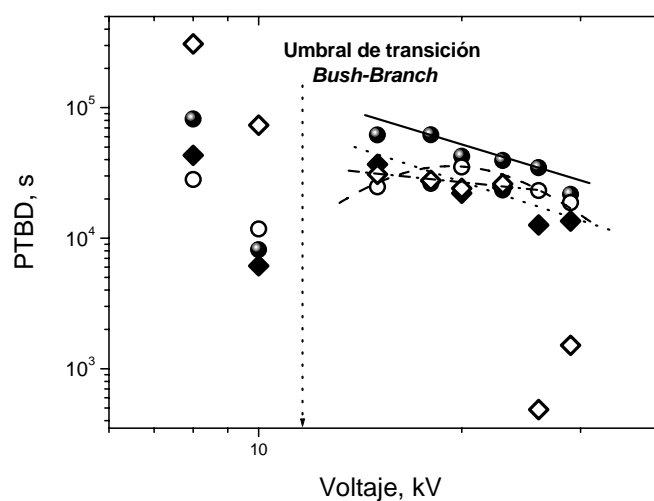


Figura II-37. PTBD referidos al voltaje experimental para: LDPE2 (●), LDPE SEP (○), LDPE SIL (◆) y LDPE MMT (◇).

Desde que se aplica la tensión eléctrica al material, hasta que se produce la ruptura eléctrica, transcurre un tiempo total que es el resultado de la suma del TTI y del PTBD ($BDT=TTI+PTBD$), y que da idea del tiempo total en servicio del material. En la Figura II-38 se muestra el gráfico con los tiempos totales en función de los voltajes aplicados. Por encima de 15 kV la introducción de las nanocargas en el polímero produce la ruptura eléctrica del material a tiempos más cortos en todos los casos. En cambio, a voltajes <15 kV, la introducción tanto de sepiolita como de montmorillonita, retrasa de manera considerable el tiempo de ruptura eléctrica, haciéndose más importante según nos aproximamos a un voltaje de trabajo cercano al voltaje de transición *branch-bush*. Con el nanocomposite LDPE MMT, se obtienen tiempos hasta la ruptura dieléctrica que a 10 kV son de hasta un orden de magnitud superiores.

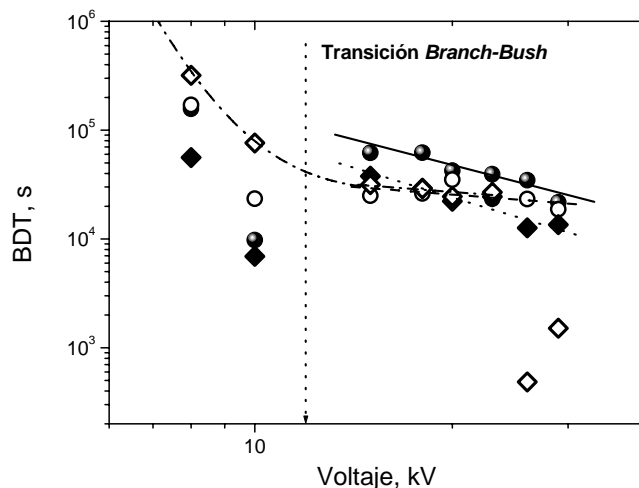


Figura II-38. BDT en función de los voltajes aplicados para: LDPE2 (●), LDPE SEP (○), LDPE SIL (◆) y LDPE MMT (◇).

De los resultados de las medidas de DPS se observa que los nanocompuestos con sepiolita y montmorillonita poseen mayores tiempos de vida medios que el LDPE sin cargas. En particular el composite con montmorillonita modificada exhibe el mayor incremento en la duración de la medida.

Descargas Parciales Superficiales-Tensión constante: En la Figura II-39 se observa el posible mecanismo de degradación que sigue la PD antes de producir la ruptura dieléctrica. Una óptima dispersión de las partículas inorgánicas, como el tipo de

morfología semicristalina y la calidad de la interfase creada entre las fases orgánica e inorgánica parecen ser determinantes en el tiempo de vida del material.

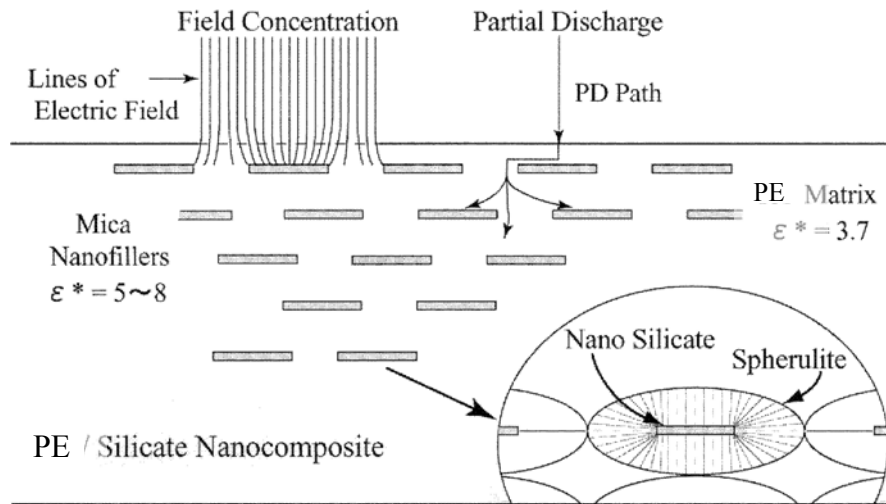


Figura II-39. Esquema ilustrativo del posible mecanismo para la resistencia a las DPS para los nanocompuestos LDPE SEP.

En la Figura II-40 se puede observar el histograma con los valores de los tiempos de vida registrados para todas las muestras.

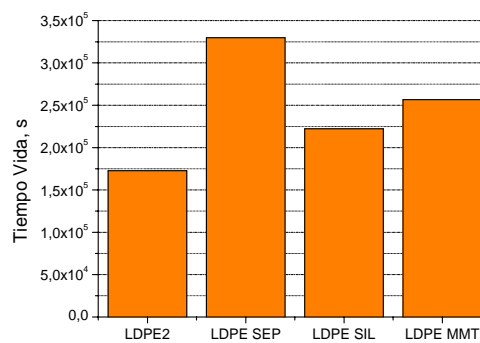


Figura II-40. Histograma para los valores de tiempo de vida medio para todas las muestras.

Se asume para estos resultados que la cantidad de agua absorbida por la película en su superficie ha sido exactamente la misma en todas las muestra, provocando el mismo efecto ante las PDs. Al tener un valor máximo del 5 % de partículas inorgánicas, cuyas superficies se han hidrofobizado, en la película de LDPE, se ha supuesto una pobre interacción entre las moléculas de agua y el substrato, generando pocas capas móviles polares en la película y por consiguiente se tendrán unos valores de conductividad superficial bajos. Se sabe que la ausencia de capas móviles de agua en la

superficie del material conllevará unos tiempos de vida de los materiales más elevados que si existiera esa capa móvil¹⁰³.

Para evaluar el daño causado por la degradación eléctrica después del tratamiento con las DSP en las muestras, se representan en las Figuras II-41 y II-42 algunas imágenes capturadas por SEM de las superficies de las películas. Las observaciones de las zonas degradadas sugieren que la muestra de LDPE sin carga inorgánica está dañada por unas erosiones más grandes, con las superficies más deformadas por el tratamiento. En cambio para los tres nanocompuestos se encuentran unas erosiones más definidas y pequeñas. En los tres casos la zona donde se produce la ruptura dieléctrica está definida en la zona externa de actuación del electrodo superior, mientras que en el caso del LDPE sin cargas encontramos que la zona dañada está a más de 2 mm del centro de actuación de las DPS.

El comportamiento de los nanocompuestos de LDPE puede ser una manifestación del efecto reforzante creado al introducir las partículas inorgánicas, al formar una red de interacción entre el polímero y las cargas modificadas según se muestra en el dibujo de la Figura II-39. También es importante destacar el distinto efecto nucleante provocado por la introducción de las partículas inorgánicas en la morfología semicristalina del polímero y su efecto en los resultados de las DPS.

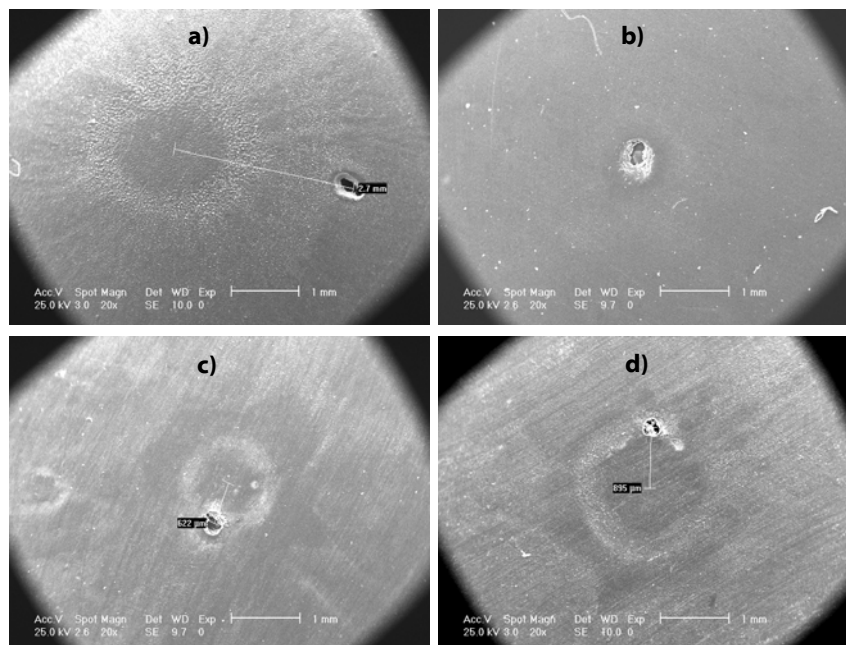


Figura II-41. Imágenes SEM con una escala de 1:1 mm para las muestras: a) LDPE 2, b) LDPE SEP, c) LDPE SIL y d) LDPE MMT

¹⁰³ Guastavino, P. Tiemblo. *Polymer Engineering and Science*, **38(1)**, 19 (1998).

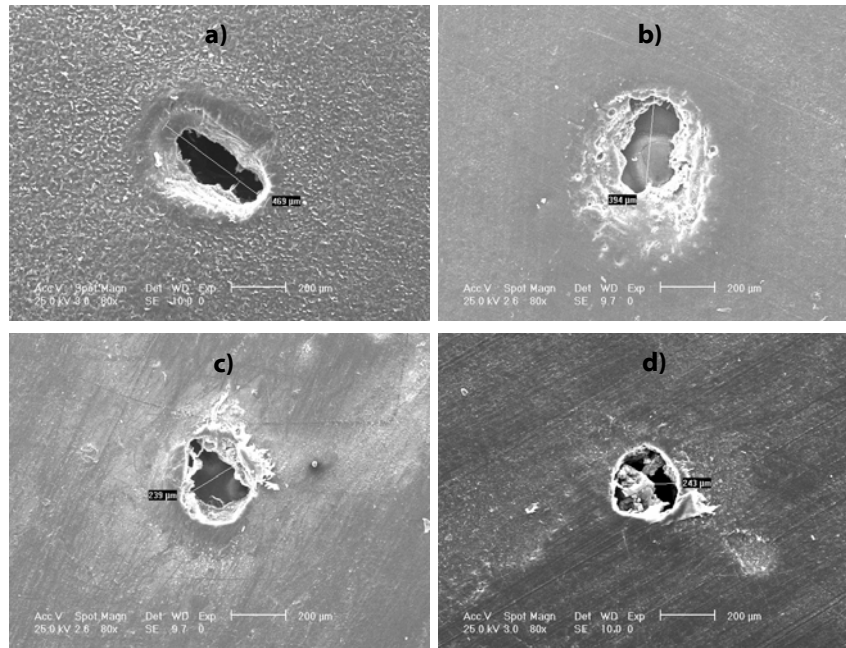


Figura II-42. Imágenes SEM con una escala de 1:200 μm para las muestras: a) LDPE 2, b) LDPE SEP, c) LDPE SIL y d) LDPE MMT

4.4. Discusión y conclusiones

Según se indicó en la Introducción de este capítulo, la dispersión espacial y la morfología semicristalina son clave tanto en el desarrollo de las arborescencias, como en la resistencia eléctrica en experimentos en rampa de tensión. La introducción de partículas inorgánicas en un polímero semicristalino tiene como primera consecuencia efectos importantes sobre la morfología del cristal, tanto si la partícula se comporta como nucleante o como inhibidor. Por lo que se refiere a la dispersión y tamaño de las cargas inorgánicas empleadas, en el Apéndice aparecen detallados ambos aspectos. Además en este capítulo se detalló la estructura semicristalina que presentan los nanocompuestos aquí estudiados. Resumiendo, los nanoagregados de sílice tienen el esperado y conocido efecto nucleante, disminuyendo ligeramente la constante de Avrami y aumentando ligeramente la temperatura de cristalización; se forman cristales más imperfectos que en el LDPE sin cargas. De acuerdo con la literatura, es probable que los nanoagregados, por sus dimensiones, puedan incluso quedar incorporados en las entidades cristalinas; las esferulitas que se desarrollan son de menor tamaño y la fracción de polímero interfacial (amorfo-cristalino) es mayor que en el LDPE crudo. El efecto sobre la morfología tanto del silicato laminar como del fibroso es más complejo. En el caso del silicato laminar no se observa un efecto nucleante, sin embargo la energía

de activación de la cristalización es menor, la velocidad de cristalización mayor y los cristales más perfectos. El origen de este comportamiento es por el momento desconocido. El silicato fibroso se comporta como un nucleante, el valor de Avrami es el más bajo²⁴, los cristales son los más imperfectos, con escaso crecimiento tridimensional y la fracción de interfase cristal amorfo máxima.

1. Rigidez Dieléctrica: Del presente estudio han resultado cuatro observaciones principales: primera, la introducción de nano- o micro-tactoides laminares claramente aumenta la resistencia dieléctrica del LDPE. Segunda, un procesado adecuado en presencia tanto del silicato laminar como del fibroso conduce a valores del parámetro β de Weibull, que según nuestro conocimiento, no tienen precedentes en la literatura. La peculiar estructura cristalina del LDPE en el caso de la adición del silicato fibroso podría ser la responsable de la gran homogeneidad de las medidas eléctricas. Efectivamente, el desarrollo de lamelas cristalinas, no necesariamente constituyendo esferulitas, y la existencia de interfases cristal-amorfo muy relajadas, con huecos muy semejantes a los propios del material en estado amorfo podría dar lugar a un material que, no presentando valores especialmente altos de resistencia eléctrica (pues el contenido cristalino es muy semejante al del LDPE de partida) pueden ser muy homogéneos al carecer de regiones con huecos especialmente altos, y por lo tanto ser muy homogénea desde el punto de vista de la densidad “local”. Esta hipótesis se corrobora con los resultados obtenidos en arborescencia eléctrica y que se comentarán a continuación, donde se ha visto que el nanocompuesto con el silicato fibroso presenta valores significativamente más elevados que el LDPE del tiempo de inducción hasta la primera descarga parcial (TTI); es un resultado coherente con interfases carentes de grandes huecos. El elevado valor de β de Weibull en el caso de la adición del silicato laminar es quizá más difícil de entender. En este caso, y como dato morfológico relevante se tiene una fracción de polímero interfacial especialmente baja, y lo que es quizá más importante, una estructura conformacional anómala²³ de la parte amorfa, que es más ordenada que la región amorfa en el polímero puro.

Tercera, la inclusión de tactoides laminares, tanto de fluoromica, como de Cloisite[®] 15A, como de la Cloisite organofilizada en el laboratorio, incrementa la resistencia eléctrica en mayor medida que la inclusión de fibras o agregados cuasi-esféricos. Si se tiene presente el fenómeno de la rigidez dieléctrica, no es fácil imaginar

una explicación para este hecho, aún cuando debería estar relacionado con la geometría de los tactoides de montmorillonita.

Cuarta, cuando se comparan los resultados obtenidos con los distintos tactoides laminares, se comprueba que los incrementos en resistencia eléctrica son superiores cuando los tactoides poseen una escala micrométrica que cuando está en escala nanométrica. Sin embargo, esta consideración ha de hacerse con cuidado, pues la morfología semicristalina cambia de forma concomitante, siendo en el nanocomposite muy diferente de la del polímero puro, mientras que esto no es así en el caso de los microcomposites donde lógicamente la morfología será más semejante a la del polímero. Decidir por tanto si en el caso de LDPE Cloisite[®] 15A o LDPE Somasif[®] MEE la resistencia es mayor por el mayor tamaño de los tactoides o por el mayor tamaño de los cristales es de momento imposible.

2. Arborescencias Eléctricas: Las observaciones parecen bastante claras, sin embargo la interpretación de los resultados no es sencilla. En primer lugar, parece haber un efecto de la naturaleza de la partícula en la región de morfología branch (por debajo de 11 kV), que no existe en morfología bush (por encima de 11 kV). El comportamiento por encima de 11 kV puede explicarse de la siguiente manera: como se ha explicado en la introducción, las arborescencias eléctricas en su propagación siguen el camino de unión entre las esferulitas, entre las regiones cristalinas y amorfas en poliolefinas. La adición de algunas partículas bien dispersas en la matriz polimérica, crea un número mayor de regiones interfaciales entre la partícula inorgánica y el polímero, lo que podría explicar la mayor velocidad de propagación de la arborescencia por encima de 11 kV. Hay que indicar que por debajo de 15 kV la propagación tiende a ocurrir de una manera más rápida en los nanocompuestos que contienen sílice y sepiolita, los cuales no permiten un efecto barrera tan importante como el silicato laminar, lo que corroboraría el efecto perjudicial de la creación de nuevas interfases en el material.

Por lo que las partículas que no poseen un efecto barrera sólo contribuirán negativamente a la estabilidad eléctrica del material, incrementando la posible propagación de la arborescencia. Además, parece que la barrera provocada por el silicato laminar sólo es efectiva por debajo de un cierto voltaje o cuando el tipo de árbol es *branch*.

La adición de partículas puede tener un segundo efecto negativo en la propagación de la arborescencia. Es de sobra conocido que la adición de cualquiera de

las tres partículas reducirá considerablemente el tamaño de las esferulitas cristalinas o incluso inhibirá su crecimiento, como en el caso de la sepiolita. El tamaño de las entidades cristalinas disminuye y como consecuencia también lo hace su efecto barrera, por lo que añadiendo las partículas no sólo se crea una región de fácil propagación de la arborescencia, si no que también se disminuye el tamaño de las estructuras cristalinas que pueden actuar como barreras ante la propagación de la arborescencia.

Muy interesantes son los resultados de TTI por encima de 15 kV, apreciándose un retraso en los tiempos de registro de la primera descarga parcial en los nanocompuestos comparados con el LDPE puro. De acuerdo con los datos en la literatura (véase la introducción de este capítulo), este resultado sería coherente con la desaparición en los nanocompuestos de grandes esferulitas, y por tanto, de sus regiones interfaciales, donde según se ha mencionado ya en repetidas ocasiones se producen con mayor facilidad las descargas parciales por ser regiones con mayor probabilidad de aparición de huecos que el resto del polímero.

Por lo tanto, cuando se reduce el tamaño de las esferulitas o de la organización cristalina se producen dos efectos opuestos: de una parte se sabe que el TTI se retrasa debido a la pequeña población de huecos y por otra parte, el efecto barrera de los cristales más pequeños deben ser menos eficientes a la hora de bloquear el crecimiento de la arborescencia eléctrica.

Por debajo de 11 kV se observa un incremento en los tiempos de propagación de la arborescencia cuando se estudia el nanocompuestos con el silicato laminar. La explicación más evidente es que el silicato laminar presenta una barrera a la propagación de la arborescencia (que ni fibras ni esferas pueden presentar) que retrasa su crecimiento. Es decir, se trataría de un “efecto laberinto”. Teniendo en cuenta las dimensiones de los extremos activos de una arborescencia eléctrica (1 μm), si esta tortuosidad es también responsable del aumento en resistencia eléctrica comentado en el apartado anterior, sería muy razonable que los objetos de dimensiones micrométricas supusieran una mejor barrera al avance de arborescencias que los objetos nanométricos y mejoraran en mayor medida las propiedades dieléctricas del polietileno.

El último resultado que queda por resaltar son los largos tiempos de inducción (TTI) exhibidos por debajo de los 15 kV por el LDPE SEP. Teniendo en cuenta las características de su estructura cristalina (constante de Avrami: 1.55) y teniendo presente que las zonas defectuosas de mayores huecos, donde se producen las descargas parciales, están localizados en la interfase amorfo-cristalina de esferulitas grandes y

bien desarrolladas, este resultado no sólo no es sorprendente sino altamente coherente con el comportamiento de este material en otras propiedades eléctricas. Fundamentalmente es muy consistente con los valores de β de Weibull obtenidos para la ruptura eléctrica de este nanocompuesto.

3. Descargas Parciales Superficiales: La primera observación que se debe resaltar es la más evidente a la luz de los resultados y a la vez más importante: la introducción de partículas inorgánicas en la matriz de LDPE aumenta los tiempos de ruptura dieléctrica ante las DPS hasta en un 95 %. En los resultados de estas medidas, queda patente el efecto barrera producida por la carga inorgánica ante el crecimiento del daño. Por otra parte, no es fácil por el momento comprender por qué razón la adición de sepiolita es, con diferencia, la que en mayor medida aumenta el tiempo de vida. Esta es precisamente una de las líneas que quedan abiertas para posteriores estudios, pues cualquier interpretación de estos resultados sería en estos momentos mera especulación.

CONCLUSIONES

GENERALES

Aunque sabemos, y damos por sentado, que los niveles estructurales inferiores o primarios gobiernan los niveles estructurales superiores de forma jerarquizada, es a veces necesario efectuar estudios muy sistemáticos en los que se cuantifique exactamente el modo en que esa relación entre niveles ocurre. Este ha sido el caso de esta Memoria. Es *a priori* razonable suponer que todas las interrupciones de la regularidad de la cadena (lo que se llamó en las Motivaciones elementos o defectos intrínsecos) en poliolefinas producirán efectos similares sobre la morfología semicristalina, y también plausiblemente, un efecto similar en muchas propiedades. Sin embargo es una suposición que conviene afinar y cuantificar, lo que ha constituido el trabajo de esta Memoria.

1. Homopolímeros y Copolímeros de Etileno y Propileno

1.1. Relajaciones mecánicas

La dinámica molecular local asociada a la fase cristalina de las poliolefinas de base propilénica depende de la estructura primaria, particularmente de la concentración de defectos y de la facilidad que tienen las cadenas para formar cristales de baja temperatura de fusión. Este nivel de asociación terciaria influye tanto en el contenido de conformaciones forzadas en la cadena, como en el contenido de segmentos isotácticos disponibles para ser intercambiados entre las fases amorfa y cristalina, siendo estas estructuras las que parecen ser el origen de las relajaciones γ y α respectivamente.

Concretamente, la temperatura a la que se presenta la relajación α y γ es función de la longitud media isotáctica, siendo indiferente si la naturaleza de la interrupción de la regularidad es de tipo táctico o composicional.

La intensidad relativa de la relajación α y de la relajación γ depende del contenido en interrupciones isotácticas cuando $n_1 > 30$. En el caso de la relajación γ , la dependencia es más clara con las interrupciones de tipo táctico que con las interrupciones de tipo composicional.

1.2. Estabilidad Térmica

Este trabajo ha puesto de manifiesto que la estabilidad de las poliolefinas estudiadas es una propiedad básicamente interfacial asociada al tipo de organización supramacromolecular. La dinámica molecular de la interfase cristalina, tanto la interfase

intraesferulítica entre la región amorfa constreñida entre las lamelas y la extraesferulítica con la fase amorfa libre, parecen ser esenciales en la degradación de estos materiales.

En el caso concreto de la estabilidad térmica de las poliolefinas propilénicas en estado sólido (MPP y MEP), existe una correlación directa entre el valor del OIT y la intensidad relativa de la relajación γ asociada a una fase cristalina caracterizada por una endoterma de fusión doble. La desaparición gradual de la distribución cristalina del iPP, por la introducción de una concentración suficiente de etileno o por fusión parcial de los cristales de baja T_f , determina que la composición en un caso y el cambio del estado de agregación en el otro, sean los factores que controlan la estabilidad termo-oxidativa.

Se ha observado que los polímeros con longitudes medias isotácticas superior a las 30 unidades de propileno, asociadas a interrupciones cortas de la isotacticidad, dan lugar a procesos de termo-oxidación con valores de la E_{act} sobre los 103KJ/mol. En este intervalo de n_1 la inserción de interrupciones disminuye la estabilidad térmica del material. Por el contrario, si la longitud media isotáctica es inferior a 30 unidades, la inserción de defectos, ya sea en configuración o en composición, causa un incremento en la E_{act} y en la estabilidad del polímero.

1.3. Estabilidad frente a Plasmas

Se ha observado que la intensidad CL aumenta considerablemente cuando la fracción cristalina es mayor del 40% en peso. Este hecho permite relacionar la degradación oxidativa producida por el ataque de un plasma frío con la interfase cristalina. Esto no es sorprendente, puesto que el análisis PIL permite observar específicamente la formación de grupos carbonilos solamente en las zonas donde existe oxígeno, bien molecular o en forma de peróxidos. Por otra parte, se sabe que los peróxidos se concentran en la interfase.

1.4. Fotoluminiscencia

El análisis de la fotoluminiscencia de una serie amplia en composición de poliolefinas, ha permitido establecer una correlación directa entre la concentración de cromóforos y la estructura primaria, en concreto con el contenido en uniones etileno-propileno. En esta Memoria no se ha analizado la influencia de los niveles estructurales superiores en la formación de estos grupos anómalos.

Se ha encontrado que la emisión fotoluminiscente (fluorescente y fosforescente) depende directamente del contenido en secuencias tipo $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHR-CH}_2$, donde R es un grupo metilo o una ramificación, independientemente del origen molecular de esta secuencia: introducción de etileno en cadena de propileno, introducción de propileno en cadena de etileno o regiodefectos. Evidentemente en este caso, la interrupción de tipo táctico de una secuencia regular de polipropileno no conduce a la formación de estas secuencias por lo que es irrelevante desde el punto de vista de la formación de cromóforos.

1.5. Transporte de Gases

El aumento de los coeficientes de difusión de todos los gases estudiados con la incorporación de unidades etileno en la cadena de propileno es consecuencia de un efecto conjunto de disminución de la fracción cristalina, cambio en la naturaleza de la interfase cristal-amorfo e incremento de la movilidad local y segmental de la fase amorfa. Esto significa que las propiedades de transporte en estos copolímeros dependen, por un lado, directamente de la microestructura de la cadena (estructura primaria) y, por otro, de la morfología, que aquella es capaz de desarrollarse en unas condiciones de procesado dadas.

2. Materiales Nanocompuestos Derivados de Polietileno

Se ha estudiado también el efecto de lo que se ha llamado en las Motivaciones defectos o elementos extrínsecos, en concreto partículas inorgánicas de tamaño nanométrico presentes en proporciones pequeñas ($<3\%$ en volumen ó $\leq 5\%$ en peso). Además de los efectos que introducen por su mera presencia (por ejemplo la tortuosidad o efecto barrera,), se producen modificaciones en la estructura conformacional de la fase amorfa y en la fracción, distribución y naturaleza de la fase cristalina, por lo que pueden en ocasiones modificar por completo la estructura del polímero. Así, la búsqueda de la relación causa-efecto en algunas propiedades no es siempre evidente.

2.1. Rigidez Dieléctrica de los Nano- y Microcompuestos

La rigidez dieléctrica de los materiales compuestos de PE y cargas inorgánicas depende fundamentalmente de la cristalinidad (tamaño de las esferulitas) y de la geometría de las

cargas. Las cargas laminares ejercen un efecto barrera que aumenta claramente la rigidez dieléctrica del material. Los resultados presentados en esta Memoria sugieren que probablemente las dimensiones nanométricas de los tactoides no sean las idóneas para producir los mayores incrementos en rigidez. Por otra parte, no es fácil determinar el modo en que la rigidez depende de la cristalinidad, aunque parece claro que el factor fundamental no es ni la fracción cristalina ni estrictamente el tamaño de las esferulitas, sino más bien aspectos asociados a la estructura de las lamelas.

La reproducibilidad del muestreo de la rigidez dieléctrica parece ligada al tipo de interfase cristal-amorfo. Morfologías cristalinas peor desarrolladas, como las que aparecen en el nanocompuesto con el silicato fibroso, dan lugar a reproducibilidades mayores, lo que parece indicar que los huecos nanométricos que quedan atrapados entre esferulitas bien desarrolladas reducen la reproducibilidad de las medidas al constituir zonas frágiles desde el punto de vista eléctrico.

2.2. Arborescencia Eléctrica de los Nanocompuestos

El fenómeno de la arborescencia en los materiales nanocompuestos LDPE/cargas inorgánicas está ligado también a la naturaleza de interfase cristalina. La desaparición de esferulitas grandes y bien desarrolladas, que ocurre en el nanocompuesto con sepiolita, conduce a la desaparición de los huecos nanométricos asociados a la interfase de las esferulitas grandes, lo que parece conllevar un aumento del tiempo de inducción de las descargas parciales que inician el fenómeno; al mismo tiempo la reducción del tamaño de las esferulitas disminuye el tiempo de propagación de la arborescencia. Por otra parte, una vez más se observa un efecto barrera que ralentiza la propagación de la arborescencia en el caso de la arcilla laminar. Esto no ocurre con la partícula de geometría esférica ni con la de geometría fibrosa.

2.3 Descargas Parciales Superficiales de los Nanocompuestos

En el caso de la ruptura dieléctrica provocada por descargas superficiales parciales, la resistencia del material nanocompuesto depende del efecto barrera que es capaz de proporcionar la geometría de la carga utilizada.

GENERAL

CONCLUSIONS

[General conclusions](#)

Though it is well-known, and frequently given for granted, that the lower structural levels determine the higher structural levels in a hierarchical way, it is sometimes necessary to carry out very systematic studies in which the relation between levels is exactly quantified. This has been the scope of this Memory. It is reasonable to suppose that the any type of chain regularity interruption in polyolefins will produce a similar effect in the semicrystalline morphology, and also very possibly similar effects on a number of properties. This assertion has to be, however, carefully proven in all cases, what has constituted the work contained in this Memory.

1. Homopolymers and Copolymers of Ethylene and Propylene

1.1 Mechanical Relaxations

The local molecular dynamics associated to the crystalline phase of propylene based polyolefins depends on the primary structure, particularly on the concentration of defects, and on the ability of chains to produce low melting temperature crystals. This crystalline fraction influences both the content of constrained chain conformations and the content of isotactic segments able to be transferred between the amorphous and the crystalline phases, such structures being on the basis of the γ and α relaxations respectively.

The temperature at which the α and γ relaxations appear is a function on the average isotactic length, irrespective of whether the nature of the interruption is compositional or tactic.

The relative intensity of the α and γ relaxations depends on the the concentration of interruptions when $n_1 > 30$. In the case of the γ relaxations, the dependence is clearer with tactic rather than with compositional interruptions.

1.2. Thermo-oxidative Stability

This work has shown that the thermo-oxidative stability of polyolefins is very much dependent on the interface structure. Propylene based polyolefins (MPP and MEP) show a direct correlation between OIT and the intensity of the γ relaxation associated with a iPP double melting endotherm. The progressive vanishing of the typical iPP crystalline distribution, as a consequence of introducing a certain content of ethylene or

by melting the low melting temperature crystals, leads to a situation in which chemical composition and phase transition control the oxidation process.

It has also been shown that polypropylene based samples with isotactic average lengths (n_1) over 30 units, associated with short defects, oxidise with E_{act} values around 103 kJ/mol. In this n_1 range, the increment of short isotacticity interruptions decreases the stability. On the contrary, if n_1 is under 30 units, the insertion of defects cause the stability and the E_{act} to increase.

1.3. Stability Towards Cold Plasma Treatments

It has been shown that the CL intensity increases strongly when the crystalline fraction is over a 40%. This has allowed to relate the oxidative degradation caused by the application of a cold plasma treatment to the crystalline interphase. This is not surprising, as the PIL analysis allows observing specifically the formation of carbonyl groups only at the sites where oxygen exists either in the form of peroxides or in the form of molecular oxygen and it is known that peroxides concentrate at the interphase.

1.4. Photoluminescence

The photoluminescence analysis of large set of polyolefins with varied compositions has allowed to establish a direct correlation between the concentration of chromophores and the primary structure, particularly with the concentration of ethylene-propylene units. It has been found that the intensity of fluorescence and phosphorescence depends directly on the content of $CH_2-CH_2-CHR-CH_2$ sequences (R is either a methyl group or a branch) irrespective of their mechanistic and/or molecular origin: ethylene introduced in a polypropylene chain, propylene introduced in a polyethylene chain or a regiodeflect.

1.5. Gas Transport

The increase of the diffusion coefficients of all the studied gases as ethylene is incorporated to the propylene chain is a consequence of the joint action of the decrease in crystallinity, the changes in the nature of the crystal-amorphous interphase and the increase of the local and segmental mobility of the amorphous phase. This means that the transport properties of these copolymers depend directly on compositional

microstructure and on the semicrystalline morphology, which on its turn depends on the compositional microstructure.

2. Polyethylene Based Nanocomposites

In this Memory, the effect of nanometric inorganic particles in small amounts (<3% vol or $\leq 5\%$ wt) on a series of properties has been studied. In addition to the effects produced by their mere presence (tortuosity for example), strong variations occur in the conformational structure of the amorphous phase and on the fraction, distribution and nature of the crystalline phase of the polymer. Hence, the correlation between a property and the structure is very often not at all evident.

2.1. Dielectric Strength of Nano and Microcomposites

The dielectric strength of the PE composites depends on the crystallinity and on the geometry of the inorganic articles. The laminar particles clearly increase the dielectric strength of the composites. The results presented in this Memory suggest that probably nanometric laminar tactoids may not be the best to produce the largest increases in dielectric strength. On the other hand, it is not easy to determine how dielectric strength depends on crystallinity, though it appears that a basic aspect is neither the fraction nor the size of the spherulites but rather the structure and spatial disposition of the lamellae.

The reproducibility of the measurements seems to be related to the type of crystalline-amorphous interphase. Less developed crystalline morphologies give rise to more reproducible samples, what seems to confirm that the voids generated in the amorphous phase trapped between spherulites reduce the reproducibility and constitute electrically fragile regions.

2.2. Electrical Treeing in the Nanocomposites

Electrical treeing in LDPE composites is also related to the type of the crystalline interphases. The elimination of the big and well developed spherulites, which takes place in the composite with the fibrous silicate, leads to the increase of the induction period before the first partial discharge is detected. At the same time the reduction of the crystalline entities reduce the propagation time of the electrical tree. On the other hand,

it has been observed that laminar clays produce a significant increase in the propagation time of the electrical treeing.

2.3 Surface partial discharges in the Nanocomposites

All the composite materials show a higher resistance to the action of surface particle discharges than pure LDPE, what is attributed to a barrier effect of the inorganic particle. Surprisingly this effect is largest when the composite is prepared with the fibrous silicate.

CUESTIONES

PENDIENTES

La Memoria que se presenta ha tenido un carácter exploratorio, por lo que algunos resultados de gran interés quedan pendientes de resolver en el futuro. Muy brevemente se presenta una lista de estas cuestiones:

1. Estabilidad Termo-oxidativa de Homopolímeros y Copolímeros de Etileno-Propileno

Los resultados presentados en la Memoria muestran cómo la oxidación térmica de polímeros propilénicos con un número superior o inferior a 30 unidades en la longitud media isotáctica, corresponde a procesos con una E_{act} muy diferente. Sería interesante comprender mejor este fenómeno analizando los factores microestructurales que lo originan.

2. Fotoluminiscencia de Homopolímeros y Copolímeros de Etileno-Propileno

La concentración de cromóforos en todas estas poliolefinas depende directamente de la población de estructuras $-CH_2-CH_2-CHR-CH_2$ que se forman durante la polimerización. La hipótesis es que un parte de esas estructuras son tan lábiles que durante la misma polimerización o en un plazo de tiempo muy breve tras finalizar la misma, se degradan dando lugar a los cromóforos característicos de estos polímeros.

3. Propiedades Dieléctricas de los Nanocompuestos de Etileno

A la vista del efecto sobre las propiedades dieléctricas, tanto de las partículas inorgánicas laminares como de las modificaciones de la cristalinidad, parece muy interesante efectuar un estudio más profundo. En primer lugar habría que saber si realmente los tamaños micrométricos (1-2 μm) se comportan como barreras más eficaces que los tamaños nanométricos de partícula. En segundo lugar, queda por confirmar sin género de dudas qué aspectos estructurales de la cristalinidad gobiernan, por un lado, la reproducibilidad de las medidas y, por otro, los valores absolutos de rigidez dieléctrica o tiempo de propagación de arborescencias. Aunque todo parece indicar que los elementos estructurales relevantes son las interfase y las lamelas, y no tanto las esferulitas, sería necesario una confirmación.

ISSUES TO BE

ADDRESSED

This PhD Thesis has tried to cover and explore large areas of knowledge rather than entering into great detail in all of the phenomena and processes studied. This is why some results which appear very interesting have had to be left as issues for the future. A list of such issues is presented here.

1. Thermooxidative stability of Homo- and Copolymers of Ethylene and Propylene

The results show that under and over $n=30$ there is a strong change in the activation energy of the oxidation process. This phenomenon deserves a better understanding.

2. Photoluminescence of Homo- and Copolymers of Ethylene and Propylene

The chromophore concentration in all of these polyolefins depends directly on the population of $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHR}-\text{CH}_2$ sequences. The hypothesis is made that a part of such sequences is so labile that even during polymerization or very shortly afterwards they degrade giving rise to the chromophores characteristic of these polymers.

3. Dielectric Properties of Polyethylene based Nanocomposites

This preliminary study has proved to be very interesting both as regards the role of the inorganic particles and of the polymer crystallinity. On the first place it should be understood whether micrometric sizes in the range of 1-2 μm do produce a higher increase of dielectric strength and of the propagation time of electrical treeing. Second, the role of crystalline lamellae and of the crystalline-amorphous interface structure on the absolute values of dielectric strength on one hand, and on the reproducibility of the measurements on the other, has to be completely understood.

APÉNDICE
MATERIALES Y TÉCNICAS
INSTRUMENTALES

1. Materiales

Las poliolefinas que se presentan en la presente Memoria se pueden dividir en dos grupos diferenciados: el primero de ellos está formado por poliolefinas metalocénicas sintetizadas en nuestro laboratorio y el segundo por poliolefinas Ziegler-Natta suministradas por Repsol YPF.

En el Capítulo I de la Memoria se trabaja con las poliolefinas metalocénicas y con un polipropileno isotáctico Ziegler Natta comercial (ZNPP), al que se le ha sometido a un método de extracción para obtener diferentes fracciones de polímero con características distintas. Los métodos de síntesis y de extracción se explican en el siguiente apartado de este Apéndice.

Para la preparación de los materiales nanocompuestos que aparecen en el Capítulo II, se han utilizado dos polietilenos Ziegler-Natta comerciales: un Polietileno de Baja Densidad (LDPE) y otro de Alta Densidad (HDPE), ambos suministrados también por Repsol YPF y se utilizan directamente sin realizar ningún tratamiento químico previo. Las características de estos dos polietilenos se detallan en profundidad en el Capítulo II de la Memoria (pág. 144).

1.1. Síntesis y Obtención

Síntesis con catalizadores metalocénicos: Los polímeros metalocénicos se han sintetizado en un reactor autoclave de acero inoxidable diseñado y construido dentro de nuestro grupo de investigación (Figura AP-1). El cuerpo del autoclave está acoplado a la tapa del reactor mediante un sistema de cierre atornillado y sellado gracias a una junta tórica de vitón de 70 mm de diámetro interno \times 4 mm de sección, que asegura la total estanqueidad del sistema en las condiciones de síntesis que se utilizan.

El sistema de agitación del autoclave está constituido por un motor agitador Heidolph® RZR 2051 control, que puede trabajar entre 50 y 2000 rpm, acoplado mediante un cojinete y una transmisión flexible a la base del cuerpo del reactor. El cojinete posee un retén construido en vitón que está en contacto con el vástago de la varilla agitadora de acero inoxidable, y mantiene la estanqueidad del sistema. Las palas de agitación del reactor son de acero inoxidable y son de tipo flujo turbulento para mover medios altamente viscosos y asegurar una óptima homogeneidad de la masa de reacción. Todo el sistema de polimerización, motor de agitación y autoclave, está acoplado a un soporte telescópico con pie de acero de 15 Kg, mediante un sistema de

guía para asegurar la total linealidad y concetricidad entre el cuerpo del reactor y el motor de agitación, minimizando las vibraciones y fuerzas axiales que pudieran dañar el sistema.

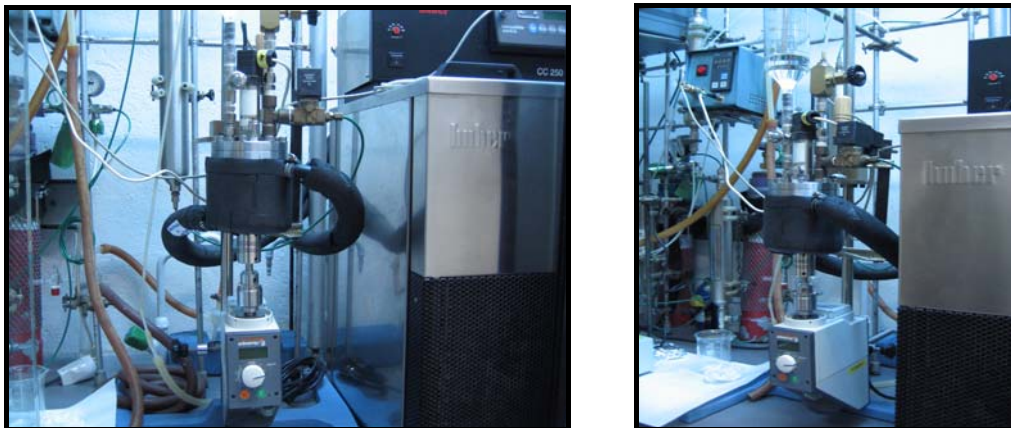


Figura AP-1. Fotografías del reactor autoclave junto al motor de agitación y el baño termostizador

En la tapa del reactor existen cinco entradas que permiten la instalación de los siguientes dispositivos:

- 1) Sistema de inyección del catalizador: el reactor dispone de un sistema de inyección compuesto por un *septum* de silicona intercambiable, acoplado a un sistema de guía por donde se introduce la aguja de inyección. Por esta entrada se incorporan a la reacción tanto la disolución de precursor metalocénico como el co-catalizador. Ambos, se inyectan con jeringas de precisión Hamilton[®] capaces de soportar una presión de inyección de 2 bar. La manipulación de las disoluciones del catalizador y del MAO se realiza dentro de una cámara seca, en atmósfera inerte para evitar la hidrólisis de los reactivos. La disolución del precursor metaloceno se prepara a una concentración 30 μm con la misma disolución de MAO en tolueno (Aldrich, 10 % en peso).
- 2) Control de la temperatura: en otra de las entradas se introduce una sonda de temperatura Pt100 conectada a un criostato de circulación Huber[®] CC250 con control de temperatura externa, que puede trabajar entre -40 °C y 50 °C, utilizando etilenglicol o metanol como líquido de intercambio dependiendo de la temperatura de la reacción. El criostato dispone de una camisa construida a medida del cuerpo del reactor por donde circula el líquido refrigerante y así conseguir la temperatura de polimerización deseada.
- 3) Entrada del disolvente: otra de las entradas situadas en la tapa del reactor corresponde a la del disolvente. Éste se introduce directamente y recién destilado desde un sistema de purificación montado y diseñado en nuestro laboratorio. Se utiliza tolueno

de manera exclusiva para todas las síntesis. El tolueno (Merck) se mantiene a reflujo en presencia de sodio metálico y en atmósfera de N_2 durante un mínimo de 5 h y después se destila a un depósito con llaves de alto vacío que permiten almacenarlo seco y desoxigenado. El paso del disolvente al reactor está regulada gracias a una llave Swagelok[®] preparada para trabajar en sistemas de altas presiones. El volumen de disolvente que se utiliza para cada polimerización es de 100 ml.

4) Alimentación de monómeros: el propileno, el etileno o la mezcla de ambos entra en el reactor a través de una electroválvula cuya apertura está regulada por la presión del sistema de reacción. En general, se ha trabajado a una presión constante de 2 bar.

5) Control de la presión: En la parte central de la tapa del reactor hay insertado un transmisor de presión Philips-PMA[®] que a su vez está conectado a un regulador modelo KS40-407. Las polimerizaciones se realizan a una presión constante de 2 bar por lo que, al avanzar la reacción y disminuir la presión de monómero en el interior del reactor, el regulador activa la apertura de la electroválvula que permite la entrada del monómero gas en el interior hasta equilibrar la presión a 2 bar. El controlador dispone de indicador de presión interna y un control de presión consigna que puede manipularse dependiendo del curso de la reacción. Las presiones de trabajo del controlador pueden ir desde presión atmosférica hasta los 10 bar. Los gases utilizados en la reacción son propileno y etileno (Praxair 2.5, 99.5 %), purificados mediante un circuito de columnas sucesivas de CuO , $CaSO_4$ y tamices moleculares, con el fin de atrapar cualquier traza de H_2O y O_2 que pudiera inhibir la catálisis.

Método de fraccionamientos sucesivos: El polipropileno isotáctico Ziegler-Natta (ZNPP) que aparece en esta Memoria ha sido suministrado en forma de granza de 3mm de diámetro, se utiliza en la industria del plástico tanto para inyección como para extrusión y su formulación comercial es PP050 Isplen. Debido a la sensibilidad del polipropileno isotáctico (iPP) a la degradación termo-oxidativa, los iPP grados Isplen incorporan un sistema de aditivos para garantizar la protección del polímero durante su etapa de transformación.

Existen diferentes técnicas de extracción aplicadas al fraccionamiento de poliolefinas y más concretamente del polipropileno isotáctico. En esta Memoria se ha utilizado el método de extracciones sucesivas por gradiente de polaridad con mezclas de

disolventes^{1,2}. La separación de las distintas fracciones se realiza en base al peso molecular^{3,4} y la estereorregularidad⁵⁻⁸ del polímero original. Una apropiada elección de los disolventes y de la temperatura permite controlar la selectividad del fraccionamiento.

Tanto para la purificación previa del PP050 Isplen comercial, como para las extracciones, se utiliza un montaje *ad hoc* (Figura AP-2) formado por un reactor de vidrio de doble camisa de 0.5 L de capacidad, equipado con una entrada de N₂ y un refrigerante de reflujo conectado a un tubo desecante de CaCl₂. El polímero se sumerge en el sistema disolvente/no-disolvente en un cartucho de celulosa. Las extracciones y las purificaciones se llevaron a cabo en presencia de un estabilizante térmico.

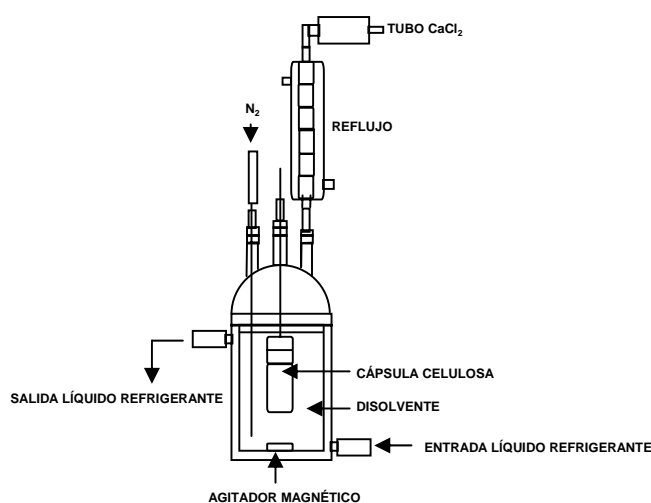


Figura AP-2. Esquema del montaje donde se realizaron las extracciones sucesivas del PP050 Isplen

1.2. Métodos de Procesado

1.2.1. Moldeo por Compresión

A lo largo de la Memoria se van a utilizar numerosos ensayos y métodos de caracterización que necesitan que las muestras estén procesadas con una forma y unas dimensiones determinadas (películas y probetas). Para materiales plásticos el método de

¹ A. Lehtinen, R. Paukkeri. *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1539 (1994).

² A. Lehtinen, R. Paukkeri. *Polymer.*, **8**, 1673 (1994).

³ “*Polymer Fractionation*” Cantow M. J. R. Ed., Academic Press, New York (1966).

⁴ “*Fractionation of Synthetic Polymers, Principles and Practices*”, Tung H. L. Ed., Marcel Dekker, New York (1977).

⁵ T. Ogawa, S. Hocino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2235 (1973).

⁶ M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma, T. Miyatake. *Macromolecules*, **21**, 314 (1988).

⁷ G. Natta. *Makromol. Chem.*, **70**, 191 (1964).

⁸ S. Newman. *J. Polym. Sci.*, **47**, 111 (1960).

preparación de muestras más extendido es el moldeo por compresión en caliente. Según los requisitos de las distintas células de medida y técnicas experimentales empleadas, se ha utilizado un método de moldeo distinto que se explicará con detalle en su apartado experimental correspondiente. Por ejemplo, las películas delgadas utilizadas en fotoluminiscencia han sufrido un tratamiento de moldeo diferente que las probetas usadas en el análisis mecanodinámico, por lo que la historia térmica en cada caso será diferente.

En todos los casos, las muestras se han moldeado por compresión en caliente en una prensa Collins modelo M200-10, que dispone de unos platos cuadrados de 20 cm de lado. Esta prensa puede trabajar desde temperatura ambiente hasta 300 °C, pudiendo alcanzar los 200 bar de presión.

En cada capítulo de la Memoria aparecerán las distintas condiciones de moldeo empleadas para cada ensayo específico, en cada una de las técnicas utilizadas.

El protocolo de moldeo seguido en todos los casos ha sido el de colocar cada molde utilizado entre dos placas de acero de 0.5 cm de espesor previamente cromadas, y que posteriormente se dispone todo el conjunto entre los platos de la prensa a la temperatura de trabajo. Se deja durante un periodo de 30 s para homogeneizar térmicamente las placas y para que el material se reblandezca. Inmediatamente después, los platos de la prensa se cierran para que el material adopte la forma del molde empleado, y se le somete a una presión (fija o en rampa) durante un periodo determinado, con la finalidad de favorecer el llenado total del molde y para la eliminación de las burbujas de aire que pudiera quedar ocluidas en el interior de la masa del polímero. Después de este periodo, se sacan las placas con la muestra moldeada y se colocan entre dos platos refrigerados por agua; manteniendo la presión durante un minuto para que mantenga la forma deseada. La elevada reproducibilidad de los datos obtenidos con este tipo de preparación de muestras, han demostrado que este protocolo experimental es óptimo.

1.2.2. Mezclado en Fundido

Para la preparación de los materiales compuestos derivados de polietileno del Capítulo II (pág. 137) se ha utilizado el proceso discontinuo de mezclado en fundido, con la ayuda de un mezclador interno Haake Rheocord 9000 dotado con un dispositivo de

calefacción eléctrico y acoplado a una cámara Haake Rheomix 600 de 50 cm³ de capacidad.

El primer punto que se tuvo en cuenta fue el cálculo del volumen útil de la cámara del mezclador interno a la hora de preparar las mezclas. Así, el peso óptimo en peso de mezcla se puede estimar multiplicando la capacidad útil de la cámara (volumen de la cámara menos el volumen de los tornillos), por el peso específico de la mezcla y por un “factor de llenado” de 0.9. El ajuste del peso óptimo de la mezcla ha permitido unas condiciones de mezclado apropiadas para dispersar de manera óptima las nanocargas en la fase continua polimérica. Para todas las mezclas, exceptuando las de elevada concentración, se utilizaron concentraciones en peso de cargas del 5 %, mezclando de manera física el polímero en forma de grana con las cargas en el exterior de la cámara, para realizar una única adición al mezclador por la tolva de alimentación. El peso total de material introducido en cada carga del mezclador es de 55 g.

Antes de la operación de mezclado, los materiales se mantuvieron en una estufa durante la noche previa a su utilización, los polímeros a 50 °C y las cargas a 110 °C para eliminar las posibles trazas de agua.

Según la carga utilizada se ha realizado un tipo de mezclado específico, siendo los parámetros de mezcla distintos para cada uno de ellos dependiendo del tipo de nanocarga y de polietileno. Es en la cámara de mezcla donde el polímero se funde en presencia de las partículas inorgánicas y es mezclado por los rotores o *rollers* engranados girando a la misma velocidad pero en sentido inverso. Gracias al sistema de control Haake Rheocord 9000 pudimos monitorizar de manera continua el torque, la temperatura y la velocidad del motor durante el tiempo de mezclado. Una vez finalizado el proceso de mezclado, se abre la cámara enfriando rápidamente la muestra a temperatura ambiente y se recoge la masa de composite obtenido en una bandeja de recepción situada en la parte inferior de la cámara de mezcla. El tamaño de los fragmentos recogidos oscila entre los 2 y los 10 cm de longitud.

Los parámetros y metodología de procesado para cada tipo de mezclado aparecen en las Tablas II-5 y II-6 del Capítulo II (páginas 153 y 155).

2. Técnicas de caracterización y análisis

2.1. Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C

Para elucidar la microestructura y la composición de los polímeros estudiados en el Capítulo I de la Memoria (pág. 24), se ha empleado la resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C -RMN) como técnica de caracterización. La mayoría de los espectros se han registrado en un espectrómetro Varian Unity™ 500, dotado de un imán superconductor que opera a 11.75 Teslas (frecuencia de resonancia del carbono correspondiente: 125.7MHz). Las temperaturas de trabajo han variado dependiendo la solubilidad de las muestras: 125 °C ó 90 °C. En algunos casos se ha utilizado un espectrómetro Avance™ 400WB de Bruker a 90 °C. El tiempo de adquisición del pulso ha sido de 1s, el tiempo de decaimiento de 4 s y se ha utilizado un ángulo de pulso de 90 °. Se han efectuado un mínimo de 8000 acumulaciones en cada uno de los espectros de resonancia realizados⁹.

Para eliminar el acoplamiento con los ^1H , se ha utilizado un desacoplador de protón de banda ancha. Se ha asumido que el efecto nuclear de Overhauser (NOE) sufrido por los grupos metilo de diferente tacticidad es el mismo y, por lo tanto, se puede realizar una evaluación cuantitativa de la microestructura configuracional¹⁰⁻¹² con la ayuda de un software de rutina (MestreC™ v.4.9.9).

2.2. Viscosimetría

Esta técnica de caracterización fue desarrollada por Staudinger en 1930 para calcular el peso molecular de los polímeros. Se trata de un método sencillo, rápido y económico que ha permitido conocer el peso molecular promedio viscosimétrico (M_v) de todos los polímeros utilizados en la Memoria. Cuando el polímero tiene las cadenas de longitudes semejantes tiene una polidispersidad baja, y su M_v corresponde aproximadamente al promedio en peso M_v , sin embargo, lo habitual es que los polímeros sean polidispersos, es decir, que tengan cadenas de diferente longitud. Para calcular el peso molecular del polímero, se miden los tiempos de flujo requeridos por un volumen de disolución de polímero para que pase a través de un capilar por efecto de la gravedad. En la práctica, para medir el tiempo de caída de la solución polimérica, se utilizan tres elementos: un cronómetro, un viscosímetro capilar de tipo *Ubbelohde* como el que aparece en la

⁹ J. C. Randall. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1693 (1976).

¹⁰ V. Busico, R. Cipullo, P. Corradini, L. Landriani, M. Vacatello. *Macromolecules*, **28**, 1887 (1995).

¹¹ H. N. Cheng. *Macromolecules*, **17**, 1950 (1984).

¹² H. N. Cheng. *Makromol. Chem.*, **190**, 1931 (1989).

Figura AP-3, y un baño de silicona a temperatura constante de 135 °C donde se sumerge el viscosímetro. Es importante reducir al mínimo las oscilaciones de temperatura, puesto que la viscosidad varía mucho con este parámetro, por lo que se debe mantener una agitación constante para homogenizar la temperatura del baño.

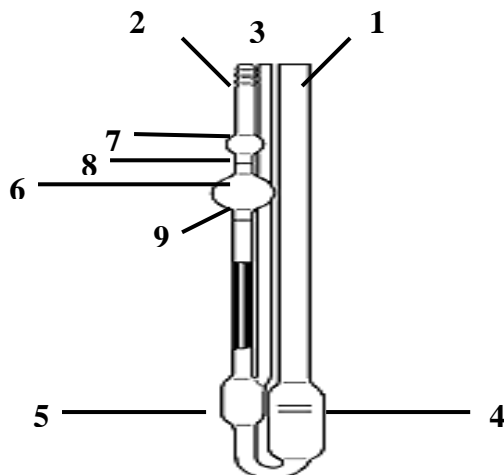


Figura AP-3. Viscosímetro capilar de Ubbelohde

Este viscosímetro consta de tres ramas (1, 2, 3) y un recipiente (4), que suele tener una capacidad de unos 50 ml. Cada rama tiene su propia utilidad: la más ancha (1) sirve para introducir la disolución polimérica, la rama (2) contiene el capilar a través del cual se mide el tiempo de caída, y la tercera (3) pone la base del capilar en contacto con la atmósfera, igualando la presión exterior de los extremos del capilar. Para conseguir que el líquido ascienda por el capilar, se tapa la rama (3) y se succiona por la rama capilar mediante un pequeño vacío ejercido con una jeringa. Una vez la disolución ha alcanzado el bulbo superior (7), se libera la rama capilar del vacío para que el líquido empiece a descender por efecto de la gravedad. Con el cronómetro se mide el tiempo que tarda la disolución polimérica contenida en el bulbo inferior (6) en recorrer el espacio comprendido entre los dos enrases (8) y (9).

En el Capítulo I (pág. 34) aparece el cálculo del peso molecular promedio viscoso y la metodología experimental llevada a cabo para el registro de los diferentes tiempos.

2.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que mide el flujo de calor intercambiado por una sustancia al variar su temperatura. Esta técnica permite

determinar las temperaturas y la energía asociada a las transiciones de fases, relajaciones y reacciones químicas. Asimismo, también proporciona información sobre la magnitud energética de este intercambio. El instrumento, que opera siempre en atmósfera de nitrógeno, consta de dos celdas. En una de ellas se coloca una cápsula de aluminio que contiene un peso aproximado del material de 5 mg, cerrada con una fina lámina del mismo material mediante un sistema de pistón manual. En la otra celda se coloca una cápsula igual pero vacía, que sirve como referencia. La curva experimental que se obtiene del calorímetro se conoce como termograma de DSC y representa el flujo de calor necesario para mantener ambas cápsulas a la misma temperatura cuando esta aumenta a velocidad constante, en el caso de las medidas realizadas en esta Memoria.

Los ensayos se realizaron en un calorímetro de la firma Perkin-Elmer modelo DSC-7, que lleva incorporado una estación de datos Perkin-Elmer 7700 para el tratamiento de los mismos. El calorímetro está calibrado en temperatura y energía mediante la fusión de patrones metálicos de indio ($T_f = 156.6 \text{ K}$, $H_f = 3.267 \text{ kJ/mol}$).

2.4. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopía infrarroja constituye hoy en día una herramienta de enorme aplicación industrial y en la investigación. Se emplea para el análisis estructural, para la determinación de composiciones de muestras orgánicas o poliméricas¹³, así como para el control de calidad de materias primas o productos acabados.

El espectrofotómetro utilizado para nuestras medidas es del tipo FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) y se caracteriza por hacer incidir todo el espectro de longitudes de onda sobre la muestra varias veces. La radiación transmitida se recoge como una señal de transferencias a la que se aplica la operación matemática de transformada de Fourier para obtener el espectro. Las medidas son realizadas sobre películas de diferentes espesores.

El espectrofotómetro utilizado fue un FTIR Perkin-Elmer Spectrum-One y las condiciones específicas para la obtención de cada espectro fueron las siguientes:

Intervalo de números de onda: $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Resolución: 2 cm^{-1} .

Número de barridos (scans): 10.

¹³ *Análisis de Polímeros mediante Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier*. Ed. Instituto Químico de Sarriá. 11 (1992).

Los espectros se han utilizado en absorbancia, pues de esta manera la relación con la concentración de especies es directa, siempre y cuando se cumpla la ley de Lambert-Beer. La región seleccionada se corresponde con el infrarrojo medio donde se localizan las bandas de interés. La resolución, definida como la diferencia de número de onda entre dos líneas en las que se realiza la media fue de 2 cm^{-1} . El número de barridos realizados sobre la misma muestra con el fin de mejorar la relación señal-ruido del espectro fue de 10.

Mediante este tipo de espectroscopía se han realizado tanto la determinación del índice de carbonilo para las muestras obtenidas en el laboratorio (Capítulo I pág. 39), como se ha realizado una rigurosa caracterización de las bandas de deformación de los grupos metilenos asignados al polietileno, dentro del Capítulo II de la Memoria (pág. 173).

2.5. Difracción de Rayos X

Debido a las características particulares de las macromoléculas, el estudio del estado sólido de polímeros es muy complejo. Si la cadena molecular es regular, puede formar estructuras ordenadas, agrupándose con otras cadenas formando cristales. Sin embargo, no todos los tramos de cadena están dentro del cristal, e incluso una misma cadena puede formar parte de cristales diferentes. Siempre coexisten zonas cristalinas y zonas amorfas constituidas por los extremos de las cadenas, entrelazamientos, bucles y tramos de cadena entre un cristal y otro^{14,15}. Las intensidades debidas a los átomos de un cristal se suman formando una interferencia constructiva que conduce a un pico que satisface la Ley de Bragg¹⁶. En las zonas amorfas la dispersión tiene lugar en todas las direcciones obteniéndose interferencias constructivas muy débiles que dan lugar a un pico muy difuso que se conoce como halo amorfo.

Mediante la difracción de Rayos X se puede obtener información acerca de la estructura y dimensiones de la celdilla unidad así como de las estructuras periódicas de las laminillas cristalinas o de las regiones desordenadas de los materiales semicristalinos y también del grado de cristalinidad^{17,18}.

¹⁴ A. de Vries. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **10**, 31 (1970).

¹⁵ A. de Vries. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **131**, 125 (1985).

¹⁶ William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg fueron premiados con Premio Nobel de Física en 1915 por sus trabajos en la determinación de la estructura cristalina del NaCl, el ZnS y el diamante.

¹⁷ B. K. Vainshtein. “*Diffraction of X-Rays by Chains Molecules*”, Ed. Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1966).

Difracción de Rayos X de ángulos altos: La difracción de ángulos altos (WAXS), se refieren a aquellos fenómenos de difracción que se recogen a un ángulo $2\theta > 2^\circ$. El ángulo de difracción está relacionado con la distancia de planos de difracción mediante la Ley de Bragg. En la región de ángulos altos de polímeros semicristalinos aparece una serie de picos estrechos que nos dan información sobre las distancias intermoleculares, del orden de los Å. La parte amorfa sin capacidad para cristalizar, aparece como un halo ancho que se extiende en un amplio intervalo angular. En poliolefinas, los difractogramas de difracción están constituidos por una serie de picos estrechos superpuestos sobre uno o más halos amorfos.

Los equipos de RX empleados para los experimentos WAXS son un difractómetro de rayos-X Philips PW 1050/70 y un goniómetro vertical Rigaku Geigerflex-D/max, con un generador de ánodo rotatorio Rigaku RU-200 de 12 kW de potencia. La radiación empleada fue la K_α del Cu ($\lambda = 0.15418$ nm), filtrada mediante Ni. Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente en la región angular $2\theta = 2^\circ - 40^\circ$ con una velocidad de barrido de $1^\circ/\text{minuto}$. La adquisición tiene lugar por reflexión y el error estimado es de $\pm 0.2^\circ$. Los difractogramas WAXS se han registrado tanto en las muestras para DMTA que se estudian en el Capítulo I (pág. 42), en forma de probetas procesadas por compactación de un espesor en torno a los $500 \mu\text{m}$, como en las que se estudian en el Capítulo II (pág. 170), procesadas como películas con un espesor inferior a $100 \mu\text{m}$. El objetivo ha sido conocer el polimorfismo y la distribución de las fracciones cristalinas de nuestras muestras¹⁹⁻¹⁷.

Difracción de Rayos X de ángulos bajos: La difracción de rayos X en la región de ángulos bajos (SAXS) depende fundamentalmente de las fluctuaciones de densidad electrónica que se originan por la existencia de superestructuras moleculares en el polímero. Estas superestructuras pueden ser regiones cristalinas inmersas en un entorno de material desordenado amorfo o pueden ser dominios de un material dentro de una matriz de distinta naturaleza. Los difractogramas SAXS se obtuvieron usando un generador de rayos-X Rigaku ROTAFLEX RTP300 equipado con un generador de

¹⁸ L. E. Alexander. "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Ed. John Wiley & Sons, New York (1969).

¹⁹ E. J. Addink, J. Beintema. *Polymer*, **2**, 185 (1961).

²⁰ A. Turner Jones. "Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene", Imperial Chemical Industries Limited, Welwyn Garden City, Herts., England, Oct. (1963).

²¹ S. Brückner and S. V. Meille. *Nature*, **34**, 455 (1989).

²² S. Brückner, S. V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi. *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 361 (1991).

tensión de 50 kW, con una intensidad de corriente de 20 mA y de 100 mA en casos excepcionales. La radiación empleada también en este caso fue la K_{α} del Cu ($\lambda = 0.15418$ nm). Los barridos fueron registrados en la región angular $2\theta = 0.8^{\circ}$ – 60° con una velocidad de barrido de 0.5 $^{\circ}$ /minuto. Este tipo de difracción ha permitido estudiar la estructura cristalina de las cargas de montmorillonita en los diferentes materiales compuestos del Capítulo II-3 (pág. 170).

2.6. Análisis Termo-Mecanodinámico (DMTA)

La técnica DMTA se ha utilizado para analizar las relajaciones mecanodinámicas de los homo y copolímeros de etileno-propileno que se han estudiado en la Memoria (pág. 44), en el intervalo de temperaturas entre -150°C y 130°C . Estas relajaciones son movimientos localizados en la fase amorfa y en la interfase que, en el caso de nuestros polímeros, apenas pueden observarse o no se detectan en absoluto mediante DSC, como son la transición vítrea y las relajaciones sub- T_g , respectivamente. El fundamento de la técnica consiste en medir el desfase que existe entre una fuerza sinusoidal aplicada al material y la deformación, también sinusoidal, producida. De manera simultánea, la muestra se somete a un programa de temperatura y a una atmósfera controlada. La magnitud del desfase es una función de la cantidad de energía disipada por los movimientos moleculares del polímero (respuesta viscosa).

Las medidas se han realizado en un aparato TA Instruments DMA 983 trabajando en modo de flexión y en atmósfera de N_2 , a una frecuencia de 0.1Hz, una amplitud de deformación de 0.8mm y en un barrido de temperatura desde -150°C hasta 130°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La geometría de las probetas y las condiciones de procesado son las que se detallan en el apartado 4.2 del Capítulo I (pág. 47).

2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis TGA es una técnica de análisis térmico que permite estudiar los procesos que implican un cambio en la masa del material, en función de la temperatura o del tiempo si la temperatura es constante. En el caso de los polímeros, esta técnica es una forma fácil y rápida de estudiar la estabilidad térmica y puede ser utilizada, entre otras cosas, para determinar las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero, el número de procesos degradativos que van acompañados de pérdida de peso, la existencia de sustancias volátiles, etc.

Las curvas termogravimétricas se han registrado con ayuda de una termobalanza Perkin-Elmer TGA7, utilizando diferentes atmósferas de degradación: flujos de N₂ y de aire a 50 ml/min en ambos casos. Se utiliza una balanza electrónica colocada en el interior de un horno que está acoplada a un sistema de control por un microprocesador PE TAC 7/DX y una estación de procesamiento de datos. Un programador de temperaturas permite controlar la temperatura del horno, con la finalidad de registrar tanto la temperatura a la que está sometida la muestra como las variaciones que sufre la misma. Las experiencias recogidas en esta Memoria se llevaron a cabo en modo dinámico barriendo desde una temperatura de inicio de 40 °C hasta una final de 650 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los pesos de las muestras estudiadas variaron entre los 5 y 10 mg.

El análisis termogravimétrico se ha realizado sólo para los nanocompuestos de LDPE (Capítulo II, pág. 164).

2.8. Fotoluminiscencia

Las medidas de fotoluminiscencia y de luminiscencia inducida por plasma (PIL), que se verán en el apartado siguiente del presente Capítulo, se realizaron en el Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse. Las medidas se han llevado a cabo en una cámara de acero, perfectamente aislada de la luz, diseñada y construida expresamente dentro del grupo de investigación del Dr. Teyssedre, para medir la fotoluminiscencia y estudiar *in situ* la luminiscencia emitida después del tratamiento con plasma²³.

La fotoluminiscencia se ha estudiado en una selección de muestras de homo y copolímeros de etileno-propileno en forma de películas de 100 µm de espesor (Capítulo I-4). La fuente de excitación es una lámpara de Xe de una potencia de 150 W. Esta lámpara está asociada, con ayuda de una lente óptica, a un monocromador de dispersión suave y un selector giratorio de la longitud de onda de excitación de tipo Jobin-Yvon HD10UV, que permite trabajar entre 200-800 nm y tiene una regulación de 1nm por vuelta, con una resolución de 1200 líneas/mm. Se le ha insertado una ranura de 1 mm, logrando de este modo una banda de paso de 8 nm y una anchura a media altura de 4 nm, que permite obtener medidas con mayor intensidad y sin cortes en la excitación

²³ F. Massines, C. Mayoux, R. Messaoudi, A. Rabehi, P. Segur. Proc. 10th Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications, Swansea, Gales (1992).

para intensificar la emisión. La longitud de onda de excitación elegida fue 270 nm. Para aumentar la contribución de emisión fosforescente, las medidas se realizaron también a $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. El camino óptico entre el sistema de detección de luz y la superficie de la película, se implementa gracias a una lente de cuarzo. Se utiliza este mismo tipo de configuración en la unión entre el sistema de detección de luz y la cámara CCD. El esquema de la cámara de trabajo se representa en la Figura AP-4.

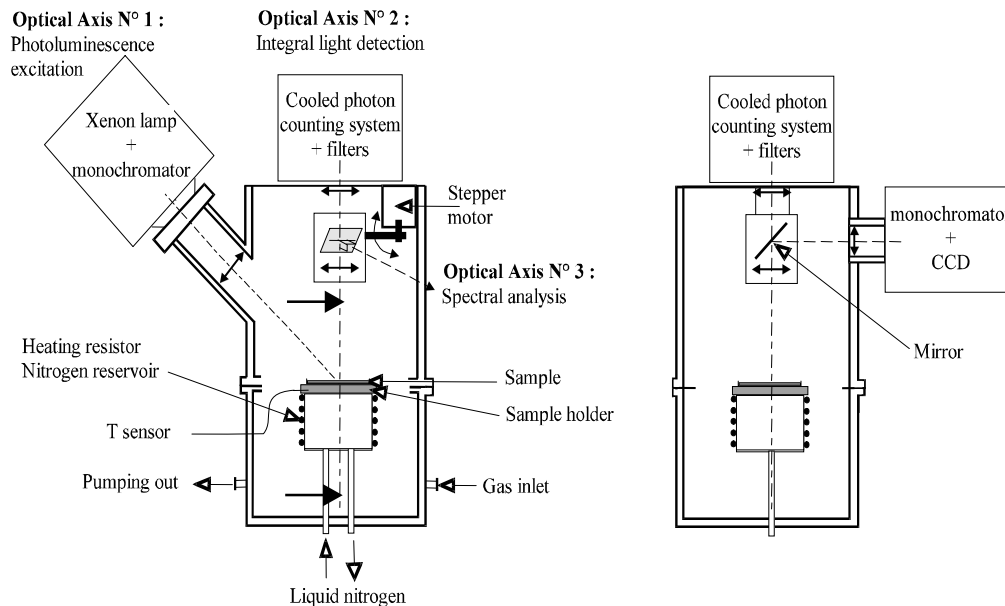


Figura AP-4. Esquema de la cámara de trabajo. Dispositivo óptico utilizado para el análisis de la fotoluminiscencia y la PIL

La luz emitida se puede estudiar globalmente (todo el espectro) o bien realizar un análisis espectral. La detección en el modo de resolución de la longitud de onda de emisión se lleva a cabo usando una cámara CCD (charge-coupled-devide), Princeton Instrument (LN/CCD-1100-PB) y un monocromador de tipo Jobin-Ybon CP200, que trabaja a $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando nitrógeno líquido para su refrigeración. Tiene una resolución de 1110×330 píxeles y cubre una superficie de $24 \times 24\text{ }\mu\text{m}$ por cada uno. La resolución espectral es de 3nm y trabaja en modo de detección espectral y en modo de imagen. En modo detección espectral, la salida del monocromador se extiende sobre la longitud del detector de 1110 píxeles y en modo imagen cada píxel es independiente. No existe ningún retardo en el tiempo a la hora de capturar dos espectros sucesivos con los mismos tiempos de integración. A la hora de registrar el primer espectro, existe un retardo de 1s provocado por el software de rutina, que permite sincronizar el final del

tratamiento y el inicio de la detección del espectro. El monocromador trabaja en una región espectral de entre 200 y 800 nm de longitudes de onda.

2.9. Luminiscencia Inducida por Plasma (PIL)

Las exposiciones al plasma se realizaron sobre las mismas muestras y en la misma cámara que las medidas de fotoluminiscencia comentadas en el apartado 2.8. El óptimo aislamiento de la cámara permite estudiar *in situ* la luminiscencia emitida después del tratamiento (PIL). En la Figura AP-5 se representa un diagrama esquemático del dispositivo que permite generar el plasma dentro de la cámara de medida. El plasma se origina entre dos electrodos planos paralelos de 2 cm de diámetro separados por 5 mm, con una descarga eléctrica silenciosa suministrada por un generador de frecuencias a 5.5 kHz y por un amplificador de potencia que trabaja a 1.5 kV de tensión. La metodología seguida es la aplicación de una rampa de tensión hasta la formación del plasma. Una vez formado, se mantiene durante un tiempo de 5 s, a una temperatura de -130 °C y bajo presión atmosférica de He. Antes de introducir el gas en el que se generará el plasma, la cámara se evacua con ayuda de dos bombas: con la primera bomba de aceite se practica un vacío de 2×10^{-1} mbar y con una segunda bomba Pfeiffer® de alto vacío, se asegura un vacío mínimo de 5×10^{-5} mbar que se mantiene constante al menos durante una hora.

Las películas del material se colocan sobre un electrodo fijo inferior, mientras que el electrodo superior es móvil y se retira después de la descarga permitiendo analizar *in situ* la luminiscencia emitida por la superficie del polímero. El electrodo móvil es transparente y está formado por una lámina de óxido de indio y estaño (ITO) de unos 3000 Å de espesor y un diámetro de 40 mm, depositado sobre un disco dieléctrico de cuarzo de 1mm de espesor y un diámetro de 68 mm.

La duración del tratamiento y la sincronización entre el fin de la excitación y el principio de la detección, se ha controlado mediante un circuito electrónico conducido por un software informático.

La descarga tiene lugar entre el electrodo superior y la película de polímero colocada sobre el electrodo inferior. La homogeneidad de la película de polímero asegura un valor único de la constante dieléctrica en toda la superficie expuesta a la descarga. Regiones de baja densidad como micro burbujas o impurezas en forma de occlusión hacen imposible el establecimiento de una descarga corona homogénea.

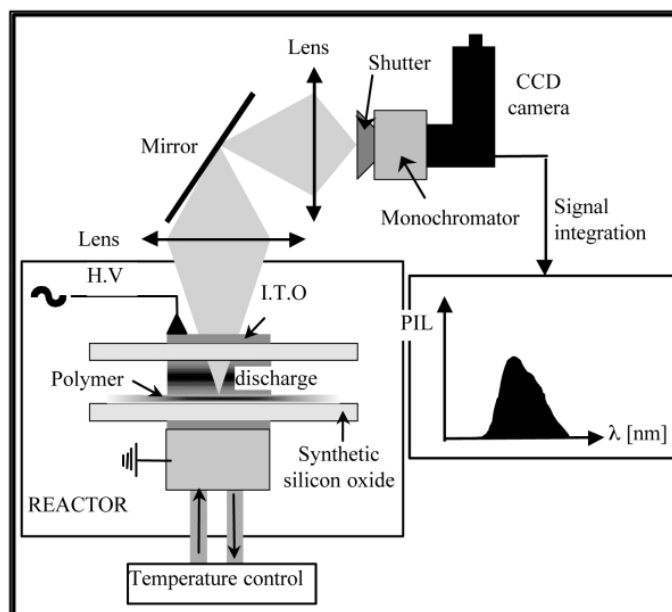


Figura AP-5. Diagrama esquemático de la cámara CCD utilizada para el estudio con plasmas fríos

La disminución con el tiempo de la intensidad de luz emitida desde la superficie del polímero tras finalizar la descarga se registró usando un fotomultiplicador de tipo Hamamatsu R943-02, que mide los fotones emitidos por el material operando en modo continuo. El espectro de luz se analiza utilizando un filtro óptico ($\Delta\lambda \approx 50$ nm a media altura) con una anchura del paso de banda que cubre el rango entre los 200 nm y los 800 nm. Funciona a una temperatura de -30 °C, mantenida por una célula de enfriamiento Peltier[®], para reducir el efecto de la emisión térmica de los electrones del foto-cátodo, que produce un ruido débil de fondo en la medida de algunas cuentas por segundo.

2.10. Quimioluminiscencia (CL)

Las medidas de CL se llevaron a cabo en el Polymer Institute de Bratislava, Eslovaquia, bajo la dirección de los Profesores Lyda Matisová-Rychlá y Jozef Rychlý. El aparato que se utiliza para cuantificar la emisión de luz, mientras se somete al material polímero a un calentamiento, es el Lumipol 2[®], que es un luminómetro extremadamente sensible diseñado y construido íntegramente en el Instituto de Polímeros de Bratislava bajo la dirección del Profesor Jozef Rychlý. Este aparato está diseñado para medir emisiones muy débiles de luz, que acompañan a las reacciones de oxidación y que tienen lugar por mecanismos de transferencia de electrones o radicales libres. El Lumipol 2[®] se ha calibrado para tener un nivel de discriminación de 2 cps a 40 °C, lo que ha permitido medir con éxito los tiempos de inducción a la oxidación (OIT), durante el calentamiento

isotermo de las muestras. La versatilidad de este instrumento permite su utilización en un amplio abanico de aplicaciones, tanto a escala industrial como de rutina en laboratorios. El Lumipol 2[®] es capaz de medir la termoluminiscencia dentro de un intervalo grande de temperaturas y en atmósferas diferentes. Es por tanto una herramienta idónea para estudiar procesos quimioluminiscentes en polímeros (Figura AP-6).

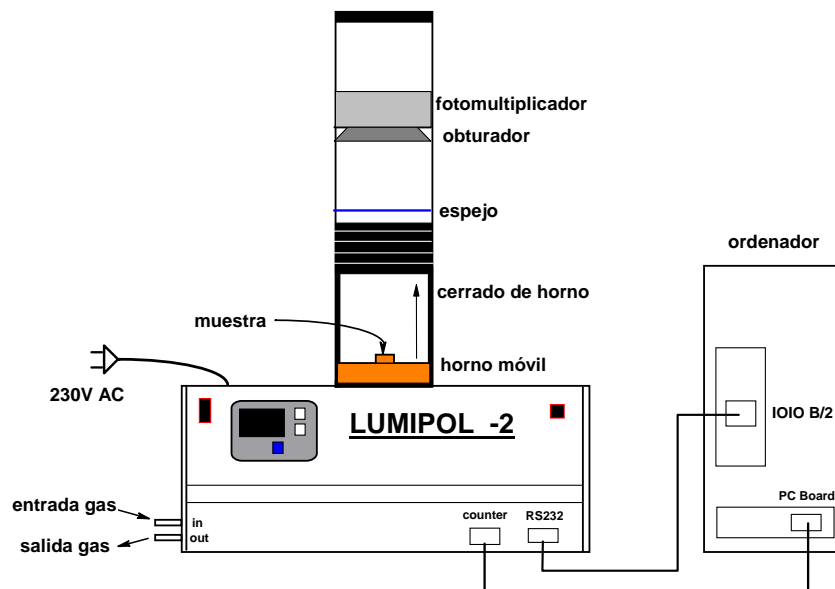


Figura AP-6. Esquema del Lumipol 2[®] utilizado en las medidas de la quimioluminiscencia

Las muestras examinadas en el aparato pueden ser materiales sólidos; como películas, polvo, hojas, y líquidos no volátiles, en unas cantidades que nunca excederán varios miligramos.

La intensidad quimioluminiscente se registra mediante un fotomultiplicador y un sistema contador de fotones situado por encima de un obturador y el sistema óptico. El fotomultiplicador está situado en una cámara especial protegida de las posibles señales que pudieran distorsionar la medida. La cámara donde se aloja el fotomultiplicador también está aislada térmicamente del horno mediante un obturador que le previene del choque directo de la luz. El movimiento del obturador está sincronizado con el movimiento del horno. Cuando se baja el horno para la manipulación de las muestras, el obturador está cerrado, abriéndose exclusivamente cuando el horno queda encajado en la parte superior a la hora de realizar una medida. Las señales del contador de fotones se obtienen gracias a un ordenador y un software, que controlan el instrumento y el registro de la medida.

Como puede verse de la Figura AP-6, el instrumento está compuesto de dos partes diferenciadas: en la base se encuentran los circuitos necesarios para el calentamiento del horno, la fuente para el alto voltaje, el movimiento del horno, los conectores correspondientes situados en el panel trasero, y en el panel frontal, la conexión en serie con el ordenador para la transferencia de los datos. En la parte superior del aparato se encuentra el horno en forma de chimenea, cuyo movimiento en la vertical del fotomultiplicador se controla con los botones de mando del panel frontal. En la parte central de la base del horno, se encuentra el pocillo donde se sitúa el portamuestras de aluminio que se utiliza en las medidas.

Las experiencias de termo-oxidación se detallan en el Capítulo I-6 (pág. 89), donde se estudia la estabilidad química de los homopolímeros y copolímeros de etileno-propileno.

2.11. Microscopía Electrónica de Barrido Ambiental (SEM)

Las imágenes SEM se han registrado utilizando un microscopio modelo Philips XL30ESEM equipado con un filamento de tungsteno y con un voltaje de aceleración de electrones de 15 kV. Para realizar las medidas, las muestras se han procesado en forma de películas de 100 μm de espesor. Después, estas películas se han fracturado en nitrógeno líquido y se han cubierto con una capa de oro de 3-4 nm, a una presión de Argón de 0.1 Torr y a una corriente de 10 mA durante 3 minutos.

Las imágenes SEM han permitido caracterizar la homogeneidad en la dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz de polietileno y su grado de agregación en los materiales compuestos del Capítulo II (pág. 156).

2.12. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones, para visualizar un objeto de un tamaño inferior a la longitud de onda de la luz visible, debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz. Las imágenes TEM se han registrado utilizando un microscopio modelo Philips TECNAI equipado con un filamento de LaB_6 y utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV. Los perfiles analizados se obtuvieron cortando las muestras con un ultracriomicrotomo Reichert con cuchilla de diamante. Las muestras tenían una sección de un espesor aproximado de 40 nm.

Junto a las medidas de SEM, este tipo de microscopía complementa la caracterización morfológica de los materiales compuestos del Capítulo II (pág. 158), en lo que respecta a la dispersión de las nanopartículas en el polímero y al tamaño de los agregados.

2.13. Coeficientes de Difusión: Permeador Barométrico.

Las medidas de difusión que se presentan para los homopolímeros y copolímeros de etileno-propileno del Capítulo I (pág. 126) se han realizado sobre membranas de 100 μm , preparadas mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica Specac, en un permeador barométrico que fue diseñado en nuestro laboratorio y que ya ha sido descrito en la literatura²⁴. En la Figura AP-7 se puede ver un esquema del dispositivo utilizado. Consta de una célula de permeación donde se aloja la membrana polimérica y que divide la célula en dos zonas: una zona de alta presión y otra zona de baja presión.

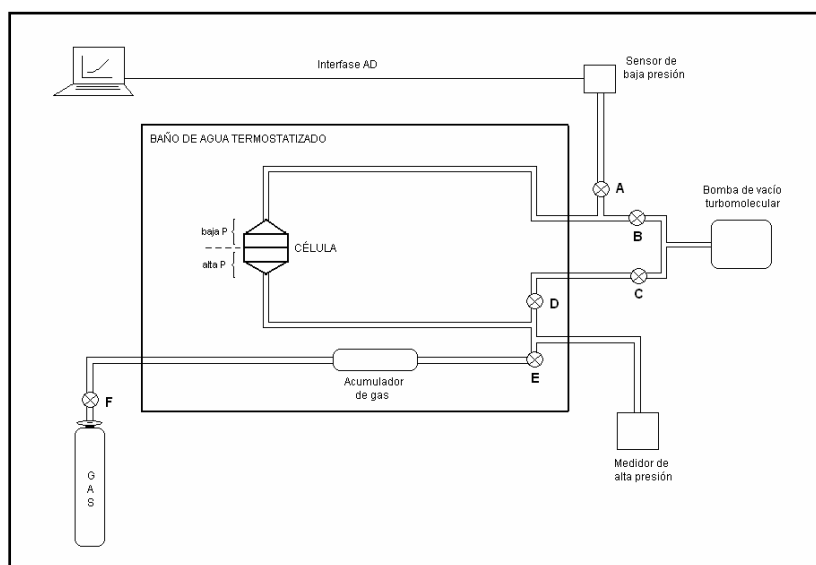


Figura AP-7. Esquema del equipo de permeación barométrico empleado para la medida de los coeficientes de transporte

El área efectiva de la membrana es de 2 cm^2 . En la zona de alta presión (zona de alimentación del gas) hay un detector de presión Gometrics que se utiliza para controlar la presión de gas a la que se lleva a cabo el experimento. En la zona de baja presión (zona de permeado) hay un transductor de presión MKS Baratron 627B que mide el

²⁴ P. Tiemblo, M. F. Laguna, F. García, J. M. García, E Riande, J. Guzmán. *Macromolecules*, **37**, 4156 (2004).

incremento de presión que se produce. El dispositivo se completa con un sistema de alto vacío conectado al circuito y sensores de temperatura. Todo el sistema está sumergido en un baño de agua termostatzado.

Una vez que la membrana se introduce en la célula, se somete el sistema a vacío durante toda una noche para desgasificar la membrana y evacuar el gas de las zonas de alta y baja presión hasta alcanzar un vacío del orden de 10^{-6} bares. Para ello, se mantienen las válvulas A, B, C, D y E abiertas. Una vez alcanzado el vacío adecuado, y cierto tiempo antes de lanzar el experimento, se cierra la válvula E, manteniendo el resto del sistema a vacío, y se introduce el gas en el acumulador de gas con la ayuda de la llave F. Hay que esperar algunos minutos hasta que el gas alcanza la temperatura del experimento. Para iniciar la medida se cierran las válvulas B y C y se abre la válvula E. En este momento, el sensor de alta presión detecta la presión inicial de experimentación p_a y el sensor de baja presión detecta la variación de la presión con el tiempo. Las características de permeación de las membranas se obtienen de esta variación. Cada vez que se cambia de membrana, y antes de comenzar los experimentos de permeación, se registra la curva de pérdidas, que evalúa la pérdida de vacío en la cámara de baja presión. Después de tener el sistema a vacío durante toda la noche (válvulas A, B, C, D y E abiertas), se cierran las llaves B y C y se detecta a partir de entonces la variación de la presión con el tiempo en la cámara de baja presión, obteniéndose la curva de pérdidas.

2.14. Medidas de Estabilidad Dieléctrica.

Las medidas de Estabilidad Dieléctrica se han realizado de manera exclusiva en los materiales nanocompuestos derivados del LDPE. Todos los resultados de estas experiencias aparecen en el Capítulo II (pág. 193). Para estudiar la estabilidad dieléctrica se realizan tres tipos de medidas: a) resistencia dieléctrica, b) arborescencia eléctrica y c) descargas parciales superficiales. Todas ellas se han realizado en el Departamento de Ingeniería Eléctrica de la Universidad de Génova, dentro del grupo del Dr. Francesco Guastavino durante una estancia de tres meses (www.die.unige.it). La instrumentación técnica utilizada para cada una de ellas se explica a continuación.

Resistencia Dieléctrica: Las medidas se efectuaron sobre muestras de los micro- y nanocomposites de PE, de tamaños en torno a $8 \text{ cm} \times 8 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$ de espesor en ambos casos, con la ayuda de un autotransformador variable y un voltímetro. Estas

medidas se realizaron de manera dinámica con una rampa de voltaje de tensión alterna de 50 Hz, a través de unos electrodos cilíndricos simétricos de 15 mm de diámetro, 30 mm de altura y 2.5 mm de radio de borde. La rampa de voltaje se fijó en 500 V/s. Las experiencias se realizaron dentro de un baño de silicona a temperatura y humedad relativa ambiente, para evitar problemas de *flashover* o pérdidas de corriente de contorno (Figura AP-8). Todas las muestras se acondicionaron en un horno a 60 °C durante 24 h para eliminar todas las trazas de agua superficiales.

Las pruebas se realizaron sobre un total de entre 5 y 8 muestras diferentes por cada material. Se colocó cada muestra dentro de la célula de medida, asegurando la completa cobertura con aceite de silicona, ajustando los dos electrodos en el centro de cada placa de material y se aplicó la rampa de tensión hasta la ruptura eléctrica. En el momento de la ruptura, el valor del voltaje al cual se ha producido queda registrada por el transformador.

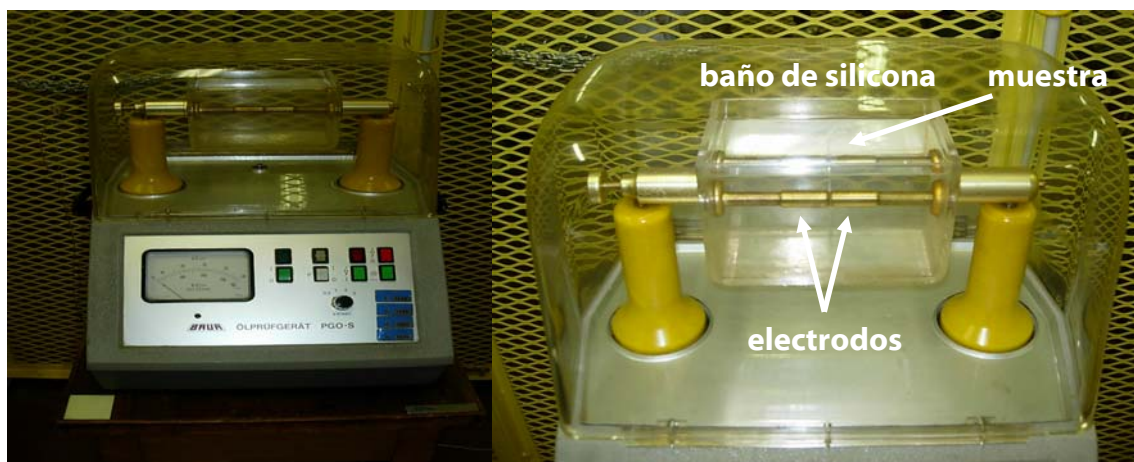


Figura AP-8. Fotografía del autotransformador utilizado y del baño de silicona

Arborescencias Eléctricas: El estudio del crecimiento de la arborescencia eléctrica se ha realizado en configuraciones de electrodos punta-plano. Las muestras necesitan de una preparación específica antes de realizarse la experiencia, que se ha explicado en el apartado 4 del Capítulo II (pág. 194).

El sistema de pruebas que se utiliza para el estudio de las arborescencias eléctricas está constituido de los siguientes componentes:

- Generador de funciones
- Amplificador
- Transformador de aislamiento

- Resistencia limitante
- Partidor resistivo
- Circuito de medida
- Osciloscopio digital
- Célula de medida
- Detector de descargas parciales (PD)

El sistema de medida está instalado en una habitación blindada con la intención de reducir las interacciones electromagnéticas externas que puedan influir en el circuito de medida reduciendo el nivel de sensibilidad. En la Figura AP-9 se muestra un esquema del sistema utilizado.

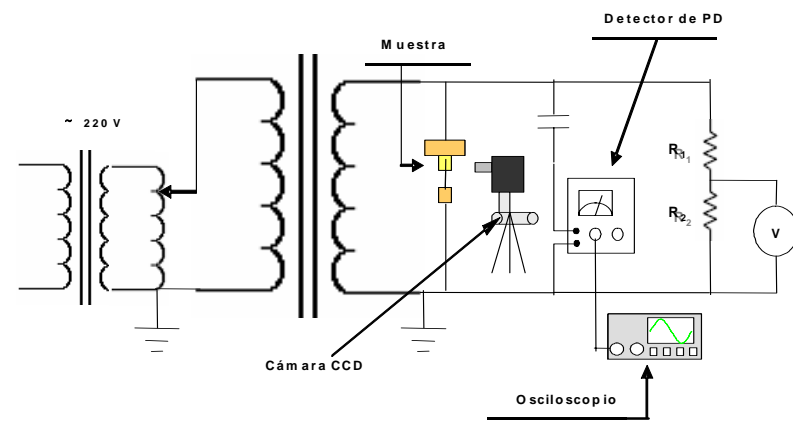


Figura AP-9. Esquema del circuito de medida utilizado para las medidas del crecimiento de las arborescencias eléctricas

Al igual que para las medidas de ruptura eléctrica, la célula de medida está introducida en una cuba de metacrilato (PMMA) llena de aceite de silicona para evitar problemas de descargas de contorno. Durante la medida de la arborescencia, el electrodo de aguja se conecta a tierra, mientras que la alta tensión se aplica a través de un electrodo grande plano que está apoyado en la parte superior de la muestra (en la cara opuesta del electrodo de punta). Esta configuración de la célula de medida se representa en la Figura AP-10 y permite calibrar la forma de onda deseada.

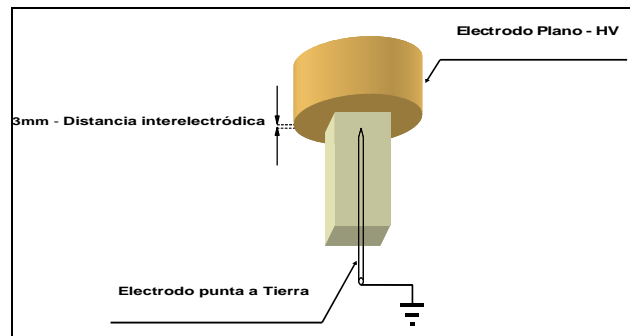


Figura AP-10. Esquema de la célula donde se realiza la medida. Todo el sistema está introducido en una cuba con aceite de silicona

Las pruebas eléctricas se realizan mediante un generador de funciones Yokogawa (FC120) utilizando una forma de onda sinusoidal de 50 Hz de frecuencia. La energía se suministra a través de un transformador regulable y un motor dirigido Variac. El amplificador se emplea para elevar el valor de tensión de la onda de salida, antes de que le llegue al transformador elevador, y regular así el valor de tensión deseada. El circuito de medida está construido por los componentes del grupo de investigación del Departamento de Ingeniería Eléctrica de Génova que, después de muchos análisis, han comprobado que con estas características de componentes y montaje se puede trabajar con potencias de salida muy elevadas, respecto a las disponibles de rutina en el laboratorio. La intención es poder suministrar a la muestra unos valores de tensión muy elevados y observar el tipo de arborescencia. Con este tipo de montaje el amplificador puede suministrar una potencia de salida de 4400 Watt.

La señal del sistema se envía a un transformador elevador exento de descargas parciales, con una relación de transformación 220 V/50000 V y una potencia nominal de $A_n = 7.5$ kVA.

Como se observa en la Figura AP-9, la alimentación del amplificador está acoplada con una resistencia limitante (con un valor de referencia de 700 k Ω), con agua destilada como base resistiva y que tiene como cometido el de reducir la circulación asociada del cortocircuito debido a la ruptura eléctrica de la muestra, lo que viene a ser un sistema de aislamiento y protección instantáneo. De hecho, un elevado valor de corriente puede dañar la cobertura del transformador elevador eliminando sus características, la primera la de no permitir la aparición de descargas parciales. El transformador de aislamiento está inmerso dentro del circuito de prueba para que, cuando ocurra la ruptura eléctrica, se produzca la separación galvánica entre el amplificador y el componente de medida, con el fin de evitar ningún tipo de accidente.

El partidor resistivo, de tipo R_1+R_2 , tiene la función de abastecer a sus terminales unos valores de tensión proporcionales a los requeridos por la medida con la intención de ser medidos. El circuito de medida está compuesto de una capacidad de acoplamiento C_k en serie con la impedancia de medida Z_M del tipo RLC.

Para visualizar la forma de la onda aplicada en la medida y detectar la actividad de las descargas parciales y evaluar el tiempo de inicio de la arborescencia eléctrica, se utiliza un osciloscopio digital TEKTRONIX-TDS 410. En una fase preliminar a la preparación de todo el montaje, es importante comparar la forma de onda generada con aquella que realmente se aplica a la célula de medida, con el fin de tener un mantenimiento de todos los parámetros que influyen en la generación de ondas. Si al montar todos los componentes constituyentes del sistema de prueba, aparece que la forma de onda de tensión en el transformador elevador no es igual a aquella aplicada con el generador de ondas, se deben regular los parámetros de generación.

Descargas parciales superficiales: La medida de los tiempos de vida de los nanocompuestos de LDPE, antes de la ruptura dieléctrica por efecto de la degradación superficial, se realizó sobre películas de 150 μm .

Configuración del sistema de medida: La cámara de medida se ha construido de manera exclusiva para estas pruebas. Tiene un volumen de 4L y está hecha en PMMA, para controlar la temperatura y la humedad relativa durante el ensayo. Para el control de la humedad relativa se inyectó aire en la cámara, con un flujo de 0.5 L/min. La humedad relativa en la célula se ajustó al 50 % \pm 2 % con la ayuda de un higrómetro colocado en su interior.

La célula de medida se ha diseñado acorde a los cálculos que hacen posible obtener una geometría del campo eléctrico ligeramente divergente con líneas de campo tan normales como sea posible a la superficie de la película, según se describe en detalle en la bibliografía²⁵. Sin embargo, sobre la superficie de la película, se produce un ligero campo eléctrico tangencial²⁶. La configuración de electrodos es de tipo esférica-plana, equipada con un electrodo superior hemiesférico de acero, de un radio de 3 mm, mientras que el electrodo inferior consiste en un disco plano de un diámetro de 6 mm (Figura AP-11). Se aplica una fina capa de grafito conductor en la superficie inferior de la película, la cual está en contacto con el electrodo inferior para evitar la presencia de

²⁵ T. Tanaka. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul.*, **12**, 914 (2005).

²⁶ G. Coletti, F. Guastavino. *Nordic Insulation Symposium*, NORD-IS 92, 5.2:1, Västerås, Suecia (1992).

PD entre la película y el electrodo plano inferior. Se aplicó un vacío moderado a través de los pequeños agujeros taladrados en el electrodo inferior, para asegurar una buena adhesión entre el filme y el electrodo plano. De esta manera, se consigue la máxima precisión del intervalo de aire regulado entre el electrodo de alta tensión y la superficie del filme. La separación entre los electrodos es de $100\ \mu\text{m} \pm 0.1\ \mu\text{m}$, calibrada gracias a un tornillo micrométrico situado en la parte superior del electrodo.

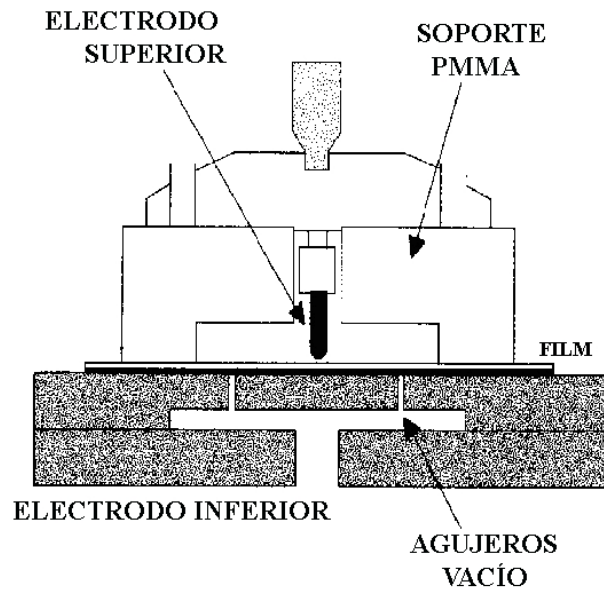


Figura AP-11. Esquema de la celda de medida y la configuración de los electrodos.

El electrodo superior se conecta al suministro de alta tensión, mientras que el disco inferior se conecta a tierra con ayuda de una lámina de latón.