



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
BIOTECNOLOGÍA

CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS
DE POLIETILENO-CO-OCTADECENO CON TiO_2 ,
PREPARADOS MEDIANTE POLIMERIZACIÓN IN-SITU

MEMORIA PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

LUIS SEBASTIÁN IGNACIO CRUZ HERRERA

PROFESOR GUÍA: HUMBERTO PALZA CORDERO
PROFESOR CO-GUÍA: PAULA ZAPATA RAMIREZ
PROFESOR INTEGRANTE: RAÚL QUIJADA ABARCA

SANTIAGO DE CHILE
MAYO, 2012

RESUMEN

En los últimos años, los materiales con propiedades antimicrobianas han generado gran interés, ya sea para su uso en envasado de alimentos o insumos médicos. Mediante nanocompuestos que incorporen la fase anatasa del dióxido de titanio (TiO_2), es posible conseguir un notable efecto biocida sobre una gran cantidad de microbios. Ante la presencia de luz UV en la superficie del TiO_2 se producen reacciones de tipo redox que generan radicales que pueden oxidar compuestos o células absorbidas, los que destruyen una amplia gama de microorganismos.

En este contexto se decidió estudiar la preparación de nanocompuestos con TiO_2 mediante polimerización in-situ. El objetivo del trabajo es preparar nanocompuestos de Polietileno-co-octadeceno con TiO_2 y estudiar sus principales propiedades térmicas y mecánicas.

Para ello, se prepararon nanocompuestos con 3 distintas matrices orgánicas, variando el contenido de octadeceno alimentado al reactor durante la polimerización: 0 [mol/L], 0,0625 [mol/L] y 0,375 [mol/L]. Las nanopartículas utilizadas fueron: nanoesferas de TiO_2 , nanoesferas de TiO_2 modificadas con Hexadecil trimetoxisilano y nanotubos de TiO_2 . Las nanopartículas fueron previamente caracterizadas mediante TEM, DRX y EDX.

Se registró un aumento en la actividad catalítica con el incremento de octadeceno en el polímero, tendencia que se mantuvo en los nanocompuestos alcanzando actividades de hasta $11000 \text{ Kg mol}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ hr}^{-1}$, que se explica por el efecto comonomero. Sin embargo, al comparar un copolímero con un nanocompuesto con la misma fase orgánica no se observaron cambios importantes, a excepción de los nanotubos, donde las actividades presentaron un drástico descenso, con valores entre los 450 y $3000 \text{ Kg mol}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ hr}^{-1}$.

Se encontró que para cargas de nanopartículas de TiO_2 de 3% y 5%, en la matriz de Polietileno, no se presentan mayores cambios en las propiedades mecánicas del material (módulo elástico, límite de fluencia, elongación en ruptura). En los nanocompuestos con la matriz con baja alimentación de octadeceno se observó una disminución en estas propiedades en comparación al copolímero. Para los nanocompuestos con la mayor alimentación de octadeceno, en cambio, se observó una mejora en las propiedades mecánicas. En particular, en presencia de nanoesferas el módulo elástico aumentó hasta un 400%, alcanzando valores por sobre los 40 MPa, frente al módulo de 11 MPa del copolímero.

En conclusión, los resultados obtenidos presentan a los nanocompuestos de etileno-octadeceno con TiO_2 como un material versátil, con potencial para combatir la presencia de microorganismos en diversas aplicaciones. Conociendo las principales propiedades mecánicas estos nanocompuestos, se puede continuar la investigación de ellos para una posible utilización en envasado para la industria alimentaria o medicina. El siguiente paso en esta investigación, por lo tanto, consiste en comprobar las propiedades bactericidas del nuevo material producido, y estudiar su permeabilidad frente a gases.

A mis Tatas
Mario y Germán...

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres por apoyarme siempre, por su amor incondicional, por sus mimos y sus retos, porque gracias a ellos puedo terminar felizmente este capítulo de mi vida.

A mi hermana, por su generosidad, su confianza y su compañía.

Al profesor guía de esta Memoria, Humberto Palza, por su preocupación y sus consejos para llevar a buen término este trabajo.

A Paula Zapata, profesora co-guía, por su ayuda en las polimerizaciones y durante todo el proceso, por sus sugerencias y por su simpatía.

Al profesor Raúl Quijada, por sus acertados comentarios y sugerencias.

A la gente del Laboratorio de Polímeros de la Facultad, especialmente al sr. Juan Benavides, por tener la paciencia para enseñarme cómo realizar las polimerizaciones, por ayudarme con la destilación del octadeceno, y por estar siempre dispuesto a ayudar frente a cualquier inconveniente.

Al Profesor Franco Rabagliati, de la Universidad de Santiago y a su grupo de polímeros por permitirme trabajar en su laboratorio y hacerme sentir en casa.

A toda la gente que directa o indirectamente participó en la realización de esta memoria: Sichem Guerrero, por su ayuda en la síntesis de los nanotubos, Pía Cortés por los análisis DSC, Rodrigo Espinoza por las imágenes de TEM y Andrés Ibáñez por los análisis de DRX.

A mis amigos, a los que veo frecuentemente y a los que ya no veo tanto, pero siguen en mi memoria, por todos los buenos momentos que me han hecho pasar: Diego, Víctor, Nico, Javier, Juan Pablo, Pancho y tantos otros.

A mis compañeros de la rama de Ajedrez, por hacerme olvidar un rato (a veces demasiado rato) las preocupaciones de la U con sus chistes y alegría.

Por último, quiero agradecer a Dios por darme una familia hermosa: abuelitos, tíos y primos geniales, buena salud y la posibilidad de estar aquí hoy.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	viii
RESUMEN	i
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. OBJETIVOS	2
2. ANTECEDENTES GENERALES	3
2.1. CRISTALINIDAD.....	6
2.2. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE POLÍMEROS	7
2.3. POLIETILENO.....	8
2.4. PROCESOS DE POLIMERIZACION DE ETILENO.....	11
2.5. CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS.....	13
2.5.1. Catalizadores Ziegler-Natta.....	13
2.5.2. Catalizadores Metalocenos	14
2.6. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS.....	21
2.7. DIOXIDO DE TITANIO	22
2.8. ESTADO DEL ARTE	24
2.8.1. Copolimerización de etileno.....	24
2.8.2. Nanocompuestos con Dióxido de Titanio.	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
3.1. MATERIALES Y MÉTODOS	26
3.1.1. Reactivos	26
3.1.2. Tratamiento previo de los Productos Químicos	27
3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	27
3.2.1. Síntesis de Nanoesferas de Dióxido de titanio	27
3.2.2. Modificación de nanoesferas de dióxido de titanio	27
3.2.3. Síntesis de Nanofibras	28
3.3. POLIMERIZACIÓN	28
3.3.1. Homo y Copolimerización de Etileno.	28
3.3.2. Nanocompuestos.....	29
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y NANOCOMPUESTOS	30
3.4.1. Caracterización de las Nanopartículas.....	30
3.4.2. Caracterización de los Copolímeros y Nanocompuestos	30

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
4.1. Homo y Copolímeros de PE	32
4.1.1. Síntesis.....	32
4.1.2. Propiedades Mecánicas.....	33
4.1.3. Propiedades Térmicas.....	35
4.2. Nanopartículas de TiO ₂	36
4.3. Nanocompuestos.....	38
4.3.1. Matriz: PE.....	38
4.3.2. Matriz: PE-5 OC.....	41
4.3.3. Matriz: PE-30 OC.....	43
4.3.4. Comparación de las propiedades mecánicas con Halpin-Tsai	47
4.4. Esferulitas	48
5. CONCLUSIONES	50
6. REFERENCIAS	52
7. ANEXOS.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representación de las posibles estructuras de cadena de un copolímero: (a) alternado, (b) en bloque, (c) de injerto, (d) aleatorio.....	4
Figura 2: Estructuras de las cadenas poliméricas: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada.....	4
Figura 3: Diagrama esquemático de la distribución de pesos moleculares y ubicación de algunos pesos moleculares medios	5
Figura 4: Organización de cadenas poliméricas: (a) Región Cristalina, (b) Región Amorfa.....	6
Figura 5: Estructuras de cristalización: (a) Lamela; (b) Esferulita.....	7
Figura 6: Observación de esferulitas en microscopio óptico: (a) Nucleación y crecimiento; (b) Polímero cristalino	7
Figura 7: Curvas de esfuerzo-deformación para distintos materiales.....	8
Figura 8: Curva esfuerzo-deformación típica en polímeros termoplásticos.....	8
Figura 9: Polimerización de etileno.....	9
Figura 10: Porcentajes históricos de producción de PE y PP en relación a la producción total de plásticos ⁽¹²⁾	9
Figura 11: Variedades de Polietileno.....	10
Figura 12: Diagrama del proceso Solvay de polimerización slurry ⁽¹³⁾	12
Figura 13: Proceso Union Carbide para la polimerización de etileno en fase gas ⁽¹²⁾	13
Figura 14: Sistema catalítico Ziegler-Natta.....	13
Figura 15: Metalocenos: (a): Estructura general; (b): Dicloruro de etilenbisindenil zirconio IV racémico (rac-Et (Ind) ₂ ZrCl ₂).....	15
Figura 16: Estructuras posibles para el MAO	15
Figura 17: Mecanismo de activación de circonocenos con MAO. Formación de sitios activos y desactivación (20)	16

Figura 18: Mecanismo de Propagación en la Polimerización catalizada por metallocenos	17
Figura 19: β -Eliminación hidrógeno en circonocenos; R: grupo alquil, P: cadena polimérica.	18
Figura 20: Transferencia de cadena por monómero; R, R': grupo alquil o H, P: cadena polimérica.	18
Figura 21: Estructura de polímeros obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta y Metallocenos ⁽¹²⁾	20
Figura 22: Efecto fotocatalítico del TiO ₂	23
Figura 24: Efecto Antimicrobiano del TiO ₂	23
Figura 23: Fases cristalinas de TiO ₂	24
Figura 25: Esquema de la línea de polimerización de etileno	29
Figura 26: Probeta utilizada para ensayos de tracción.	31
Figura 27: Peso molecular promedio y Polidispersidad de homo y copolímeros	33
Figura 28: Curvas de Esfuerzo-Deformación de los Copolímeros PE-co-1-octadeceno	34
Figura 29: Curvas DSC del segundo fundido de homo y copolímeros (20°C/min)	35
Figura 30: Imágenes TEM de Nanoesferas de TiO ₂	36
Figura 31: Análisis EDX de Nanoesferas de TiO ₂	37
Figura 32: Imágenes TEM de nanotubos de TiO ₂	37
Figura 33: DRX de nanoesferas y nanotubos de TiO ₂	38
Figura 34: Curvas Esfuerzo-Deformación de Nanocompuestos, Matriz: Polietileno	39
Figura 35: Curvas DSC del segundo fundido de nanocompuestos con matriz PE (20°C/min)	40
Figura 36: Curvas Esfuerzo-Deformación de Nanocompuestos, Matriz: Polietileno + 0,0625 mol/L Octadeceno	42
Figura 37: Curvas DSC del segundo fundido de nanocompuestos con matriz PE-50C (20°C/min)	43
Figura 38: Curvas Esfuerzo-Deformación de Nanocompuestos, Matriz: Polietileno + 0,375 mol/L Octadeceno	45
Figura 39: Curvas DSC del segundo fundido de nanocompuestos con matriz PE-300C (20°C/min)	46
Figura 40: Comparación Módulo Elástico entre valores experimentales y las estimaciones del método Halpin-Tsai	47
Figura 41: Microscopía óptica de homo y copolímeros. De izquierda a derecha: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.	48
Figura 42: Microscopía óptica de nanocompuestos con 3% de nanoesferas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno	49
Figura 43 Microscopía óptica de nanocompuestos con 3% de nanoesferas modificadas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.	49
Figura 44 Microscopía óptica de nanocompuestos con 3% de nanotubos. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno	50
Figura 45: Comparación del Módulo elástico para los distintos nanocompuestos sintetizados	54
Figura 46: Comparación del Límite de Fluencia para los distintos nanocompuestos sintetizados	54

Figura 47: Microscopía óptica de nanocompuestos con 5% de nanoesferas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.....	55
Figura 48: Microscopía óptica de nanocompuestos con 5% de nanoesferas modificadas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.	55
Figura 49: Microscopía óptica de nanocompuestos con 5% de nanotubos. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.....	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades del Polietileno	11
Tabla 2: Evolución de los catalizadores Ziegler-Natta (15)	14
Tabla 3: Factores de forma para nanocompuestos.....	22
Tabla 4: Resultados de la homo y copolimerización de PE	32
Tabla 5: Propiedades Mecánicas de copolímeros de PE –octadeceno	35
Tabla 6: Propiedades Térmicas de copolímeros de PE –octadeceno.....	36
Tabla 7: Resultados de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno.....	39
Tabla 8: Propiedades Mecánicas de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno.....	40
Tabla 9: Propiedades Térmicas de nanocompuestos PE con TiO ₂	41
Tabla 10: Resultados de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno-co-1-Octadeceno (0,0625 mol/L).....	41
Tabla 11: Propiedades Mecánicas de los nanocompuestos con Matriz de PE-co-1-Octadeceno (0,0625 mol/L).....	42
Tabla 12: Propiedades Térmicas de nanocompuestos PE-5OC con TiO ₂	43
Tabla 13: Resultados de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno-co-1-Octadeceno (0,375 mol/L).....	44
Tabla 14: Propiedades Mecánicas de los nanocompuestos con Matriz de PE-co-1-Octadeceno (0,375 mol/L).....	45
Tabla 15: Propiedades Térmicas de nanocompuestos PE-30OC con TiO ₂	46

LISTA DE ABREVIATURAS

DSC: calorimetría diferencial de barrido

E: Módulo Elástico (Módulo de Young)

Et: etil (C_2H_5)

eV: electronvoltio ($1eV = 1,60217 \times 10^{-19}$ Joule)

fc: factor de cristalinidad

GPC: Cromatografía de permeación de geles

HDPE: Polietileno de alta densidad

HDTMS: Hexadeciltrimetoxisilano

MAO: metilaluminoxano

Me: metil (CH_3)

Mt: Metal

M_N : Peso molecular promedio en número

M_V : Peso molecular promedio viscosimétrico

M_w : Peso molecular promedio en peso

nm: nanómetro ($1nm = 10^{-9}$ m)

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

RMN: Resonancia magnética nuclear

t: tiempo

T: temperatura

T_g : temperatura de transición vítrea

T_m : temperatura de fusión

TEM: microscopía electrónica de transmisión

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

Desde mediados del siglo XX la producción de polímeros sintéticos (comúnmente denominados plásticos) ha experimentado un crecimiento exponencial. En términos generales, lo que ha hecho que estos materiales sean tan exitosos es que su principal materia prima es de bajo costo y se puede obtener del petróleo, y pero fundamentalmente se debe a que son materiales versátiles que se pueden fabricar a medida con una amplia gama de propiedades, lo que los hace útiles en múltiples aplicaciones, ya sea a nivel de commodity o en materiales de ingeniería más sofisticados.

Las poliolefinas son los polímeros de mayor producción y consumo en la industria de los plásticos, siendo la mayoría Polietileno (PE), Polipropileno (PP) y sus derivados. Durante los últimos 50 años se han producido una serie de avances tecnológicos en el desarrollo de catalizadores para la síntesis de poliolefinas y en esta búsqueda, los catalizadores denominados metalocenos han permitido obtener polímeros con características controladas, estructuras definidas, distribución del peso molecular estrecha, control de tacticidad, entre otras. Otra ventaja de estos catalizadores es que permiten la polimerización de dienos y cicloolefinas, y posibilitan la obtención de copolímeros con una distribución de comonómeros homogénea en la cadena principal.⁽¹⁾ Para que presenten una mejor actividad, los catalizadores metalocénicos se emplean en presencia de un cocatalizador, llamado metilaluminoxano (MAO). El MAO apareció como un potente cocatalizador para activar metalocenos del grupo IV, y complejos de otros metales de transición, hacia la polimerización de muchas alfa-olefinas.

Una manera muy efectiva de mejorar las propiedades de las poliolefinas es mediante la copolimerización, es decir, la polimerización en presencia de un segundo monómero de distinto tipo. La copolimerización con pequeñas cantidades de alfa-olefinas genera drásticos cambios en las propiedades mecánicas y térmicas del material. En general, son más utilizadas las alfa-olefinas de cadena corta, desde 1-propeno a 1-octeno, pero las moléculas más largas también son atractivas por las distintas mejoras en propiedades mecánicas y reológicas que generan

Existen otros métodos para mejorar las propiedades de un material, siendo la preparación de nanocompuestos uno de los más importantes en la actualidad. Éstos son materiales de dos o más fases donde al menos una de ellas tiene una de sus dimensiones en escala nanométrica. Pequeñas cantidades de nanopartículas dispersas en una matriz de otro material generan cambios importantes que son perceptibles a escala macrométrica. En este sentido, La nanotecnología promete beneficios en diversas áreas, tales como nuevas aplicaciones relacionadas con el ámbito de la producción de energía, aeroespacio, embalaje de productos alimenticios y electrónicos, biomedicina, entre otras. Para cada una de estas aplicaciones la elección de la nanopartícula que conformará el material resulta fundamental, y se debe realizar en base a las características que se desean mejorar o agregar a la matriz. Así, si se desea agregar un

efecto biocida al nanocompuesto, una opción es que la nanopartícula sea de un material fotocatalítico. De esta forma se pueden producir envases de alimentos y/o productos médicos con propiedades bactericidas.

Entre los materiales fotocatalíticos, y por tanto, con efectos antibacterianos, destacan las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2). La fotocatalisis de TiO_2 es una técnica prometedora para descontaminación, purificación, deodorización de aire y aguas servidas y ha sido utilizado para desactivar bacterias, virus, y células cancerígenas. Comparado con otros agentes antimicrobianos el dióxido de titanio ha recibido una mayor atención debido a sus propiedades: buena estabilidad, ambientalmente benigno y antibiótico en un amplio espectro.⁽²⁾

Si bien la homopolimerización metalocénica de etileno se encuentra ampliamente estudiada, y también existen bastantes reportes sobre la copolimerización con α -olefinas^{(3) (4)} y de sus propiedades mecánicas y térmicas^{(5) (6) (7)} no existen reportes en los cuales se utilice este material como matriz de un nanocompuesto con propiedades antimicrobianas. Esto resulta interesante de estudiar, ya que es posible que la transparencia de la matriz polimérica favorezca el efecto fotocatalítico de las nanopartículas al permitir el paso de más luz UV hasta las nanopartículas, lo que produciría un material con muy buenas propiedades bactericidas.

Lo que se ha explicado justifica el uso de copolímeros de etileno-co-octadeceno como matriz orgánica para un nuevo nanocompuesto, utilizando dióxido de titanio en la fase dispersa para agregar un efecto antimicrobiano al material.

En este trabajo se estudia la síntesis nanocompuestos de etileno-co-1-octadeceno con nanopartículas de TiO_2 , posteriormente son caracterizadas las principales propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos sintetizados, con el fin de analizar el efecto de las distintas morfologías de las nanopartículas y su porcentaje en el nanocompuesto en estas propiedades. Adicionalmente se estudia el efecto de las nanopartículas en la formación de esferulitas de la matriz.

1.2. OBJETIVOS

- General:
 - Preparar compuestos de polietileno-co-octadeceno con diferentes nanopartículas de TiO_2 mediante polimerización *in-situ*, estudiar sus principales propiedades térmicas y mecánicas y compararlas con respecto a las de los copolímeros puros.
- Específicos:
 - Sintetizar nanopartículas de TiO_2 con diferentes morfologías y modificaciones mediante el método de Sol-gel. Modificar químicamente nanoesferas de TiO_2 utilizando hexadecil trimetoxisilano (HDTMS). Sintetizar nanotubos de TiO_2 , mediante un tratamiento químico a nanoesferas de TiO_2 .

- Producir nanocompuestos con TiO₂ mediante polimerización *in-situ* de polietileno-co-1-octadeceno con diferentes concentraciones de 1-octadeceno.
- Analizar el efecto de las diferentes morfologías de TiO₂: esférica (en sus formas original y modificada) o tubular, en las principales propiedades de los nanocompuestos sintetizados.

2. ANTECEDENTES GENERALES

Se conoce como macromoléculas a aquellas moléculas que poseen un elevado peso molecular. Si adicionalmente éstas se componen por unidades repetitivas (“meros”) se denominan **polímeros**,⁽⁸⁾ moléculas que llegan a ser muy grandes, conteniendo un número de átomos encadenados superior a una centena, conectados mediante enlaces del tipo covalente.

Cuando un polímero está constituido por dos o más clases de monómero se denomina copolímero, y cada uno de los monómeros que lo componen se denominan comonómeros. Los copolímeros son materiales de alto interés científico ya que tienen el potencial para aportar las propiedades de sus respectivos homopolímeros y crear una combinación que contenga las mejores prestaciones posibles. Cuando cambian las proporciones de los monómeros, varían también las propiedades del copolímero.

El orden relativo que adquieren los comonómeros dentro de la cadena polimérica principal es importante y tiene repercusiones en las propiedades del polímero.

Los distintos tipos de copolímeros son:

- Copolímeros alternados: Los monómeros alternan su posición en la cadena. ()
- Copolímeros en bloque: Grupos de monómeros del mismo tipo alternan posición en la cadena con grupos de monómeros distintos.
- Copolímeros de injerto: La cadena se compone de una cadena principal formada por un tipo de comonómero con ramificaciones de formadas por el segundo comonómero.
- Copolímeros aleatorios: No existe un orden lógico aparente en la disposición de los distintos comonómeros.

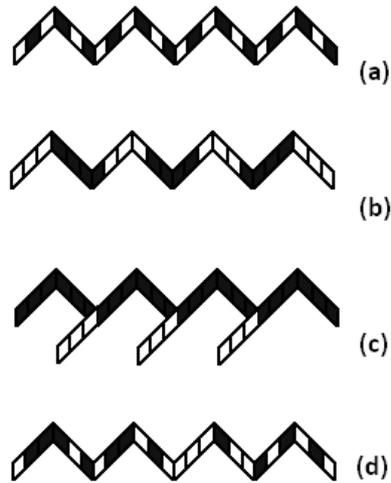


Figura 1: Representación de las posibles estructuras de cadena de un copolímero: (a) alternado, (b) en bloque, (c) de injerto, (d) aleatorio.

Un factor importante en las propiedades de un material polimérico es la estructura de la cadena. Los distintos tipos de cadena se observan en la Figura 2. Ésta puede ser lineal o ramificada, si posee cadenas laterales. Adicionalmente, pueden poseer cadenas entrecruzadas o reticuladas, cuando distintas cadenas se unen entre sí mediante enlaces químicos.

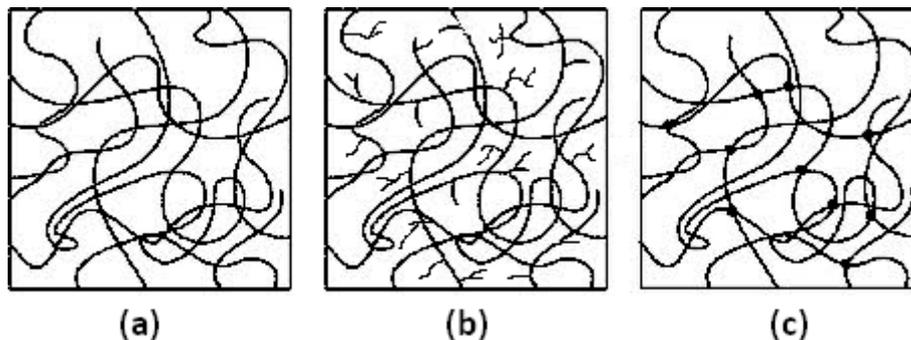


Figura 2: Estructuras de las cadenas poliméricas: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada

Es importante mencionar que aun cuando en un polímero exista un tipo de estructura dominante, esto no implica necesariamente que no estén presentes, en menor medida, otros tipos de estructuras.

Una forma de caracterizar el polímero es mediante su peso molecular promedio. Distintas cadenas de un mismo polímero tienen pesos moleculares variados, ya que la cantidad de monómeros que las componen no es siempre la misma, lo que genera una distribución de pesos moleculares. Por lo tanto, para efectos prácticos, se define el peso molecular medio.

El peso molecular medio se puede definir de distintas maneras, los más utilizados son peso molecular medio másico, peso molecular medio numérico y peso molecular medio viscosimétrico, que se definen en las ecuaciones 1,2 y 3, respectivamente.

Ecuación 1: Peso Molecular Medio en Número

$$M_N = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Ecuación 2: Peso Molecular Medio en Peso

$$M_W = \sum_{i=1}^{\infty} w M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

Ecuación 3: Peso Molecular Medio Viscosimétrico

$$M_V = \left(\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right)^{\frac{1}{a}}$$

El peso molecular medio Viscosimétrico se puede relacionar con la viscosidad intrínseca $[\eta]$ del polímero mediante la ecuación de Mark-Houwink:

Ecuación 4: Ecuación de Mark-Houwink

$$[\eta] = K M_V^a$$

En la ecuación anterior K y a son dos parámetros que dependen del sistema y se obtienen de manera experimental.

Como M_w es siempre mayor que M_N (ver Figura 3), excepto para un sistema monodisperso, se tiene que la relación M_w/M_N es una medida de la polidispersidad del sistema.

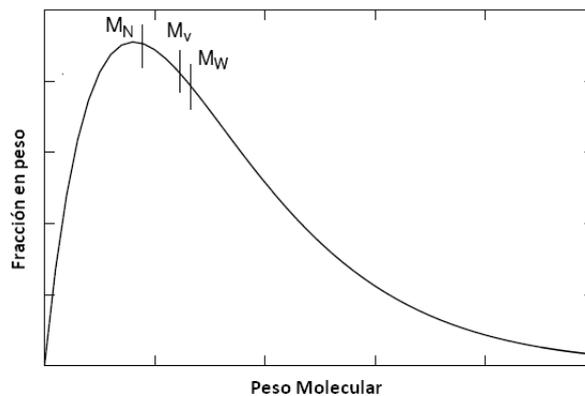


Figura 3: Diagrama esquemático de la distribución de pesos moleculares y ubicación de algunos pesos moleculares medios

2.1. CRISTALINIDAD

Los materiales poliméricos pueden clasificarse, como todos los materiales sólidos, de acuerdo a su estructura molecular en cristalinos o amorfos.

Las cadenas poliméricas pueden producir empaquetamientos ordenados y con geometrías definidas, generando cristalinidad polimérica. El grado de cristalinidad puede variar desde altamente cristalino (cercano a 95%) hasta completamente amorfo. Comúnmente se tienen regiones cristalinas, con cadenas alineadas y dobladas varias veces en zigzag, dispersas dentro de regiones amorfas, con cadenas en completo desorden (Figura 4).

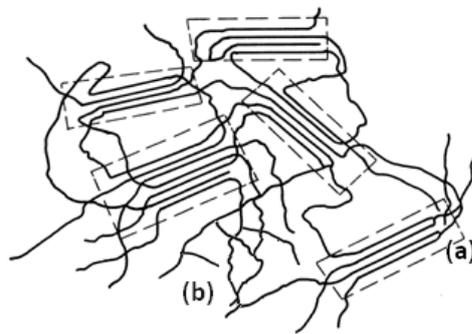


Figura 4: Organización de cadenas poliméricas: (a) Región Cristalina, (b) Región Amorfa

En los polímeros lineales es sencillo conseguir la cristalización, dado que no existen ramificaciones que opongan resistencia. Si el polímero es ramificado, en cambio, no es posible conseguir una cristalización completa. Además, si existen ramificaciones excesivas se puede evitar por completo la cristalización. Estos polímeros amorfos suelen ser más dúctiles y tener puntos de fusión más bajos que los polímeros cristalinos.

En el grado de cristalinidad, la velocidad de enfriamiento es determinante ya que afecta la solidificación y la configuración de las cadenas. Un enfriamiento lo suficientemente lento permite que las cadenas del polímero se reordenen y se alineen, lo que favorece la cristalinidad.

Si el polímero cristaliza en una solución diluida es posible obtener cristales aislados, los cuales poseen estructuras bien definidas, como las llamadas lamelas. Éstas son la unidad cristalina fundamental en los procesos de cristalización, tanto en disolución como en fundido. Son estructuras planas, formadas por cadenas poliméricas dobladas muchas veces sobre sí mismas. Los cristales lamelares en los polímeros regulares pueden alcanzar espesores entre 10 y 20 nm. En ellos, las cadenas paralelas son perpendiculares a la cara del cristal. Generalmente, los polímeros cristalizan mediante la formación de agregados de lamelas (esferulitas, axialitas, etc.) (Figura 5) ⁽⁹⁾

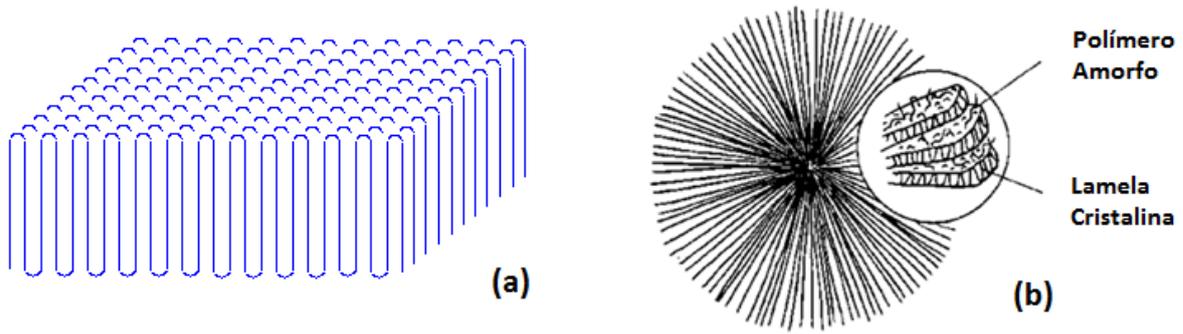


Figura 5: Estructuras de cristalización: (a) Lamela; (b) Esferulita

Las esferulitas presentan una simetría esférica. Están constituidas por muchas lamelas que se ramifican desde de un núcleo central. Es posible observarlas en un microscopio óptico con luz polarizada debido a su patrón característico en forma de cruz de Malta, con tamaños típicos de centenares de micras. Las esferulitas son la forma más común de cristalización de los polímeros a partir del fundido o de disoluciones concentradas (Figura 6).

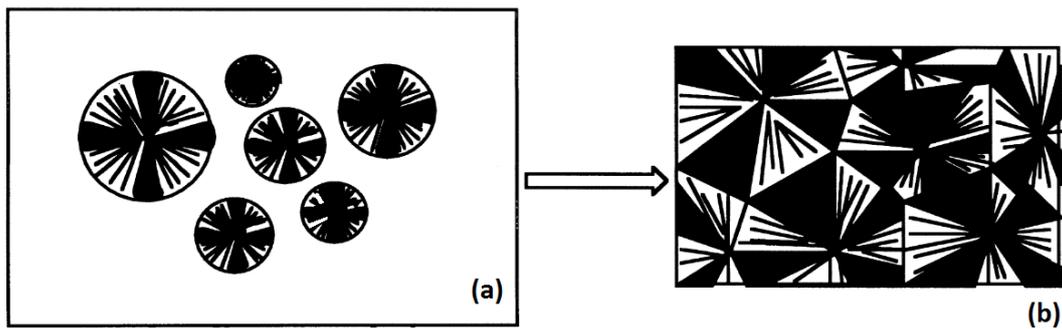


Figura 6: Observación de esferulitas en microscopio óptico: (a) Nucleación y crecimiento; (b) Polímero cristalino

Es común identificar la esferulita con la fase cristalina, mientras que los espacios interesferulíticos constituyen la fase amorfa. Sin embargo, también existe fase amorfa en el espacio interlamelar dentro de la esferulita.

2.2. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE POLÍMEROS

Al igual que en los metales, las propiedades mecánicas en polímeros se determinan mediante ensayos de laboratorio, siendo uno de los más comunes el ensayo de tracción. Existen dos propiedades intrínsecas del material que se pueden obtener con este ensayo: el módulo elástico, que corresponde a la pendiente entre el esfuerzo (fuerza por unidad de área transversal) y la deformación del material en la zona elástica del éste y, por otro lado, el esfuerzo en el punto de fluencia, es decir, el esfuerzo que se requiere para comenzar a deformar plástica o irreversiblemente un material. A partir de un gráfico que relaciona el esfuerzo aplicado al material con la deformación del mismo es posible

identificar las zonas elásticas y plásticas del polímero, y por lo tanto, establecer los valores del módulo elástico, del esfuerzo de fluencia y del porcentaje de deformación en el momento de la ruptura.

Las curvas de esfuerzo-deformación en materiales poliméricos pueden presentar distintos comportamientos, como se muestran en la Figura 7. La curva superior representa a un polímero frágil (bajo su temperatura de transición vítrea), la curva central corresponde a un polímero semi-cristalino sobre su transición vítrea, y la inferior pertenece a un elastómero.

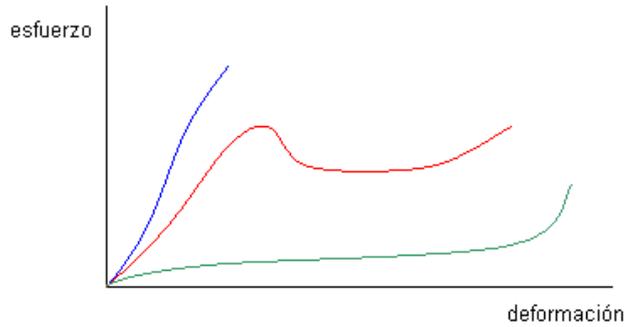


Figura 7: Curvas de esfuerzo-deformación para distintos materiales

Para un material polimérico termoplástico sometido a este ensayo es común obtener una curva como la que se presenta en la Figura 8. La zona A-A', corresponde al rango elástico en el cual la deformación es reversible. El punto B señala el límite de fluencia del material, que determina el fin de la zona de deformación elástica y el inicio de zona de deformación plástica; C-D corresponde a una zona de deformación en frío, durante la cual se forma y propaga un cuello en la probeta, como se ve en la figura. En la zona D-E ocurre un endurecimiento por deformación, debido a la conformación casi fibrilar de la muestra hasta la ruptura en el punto E.

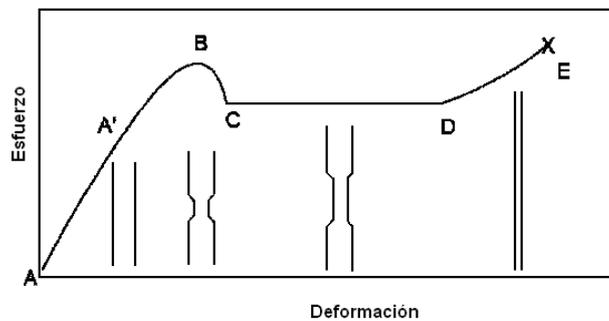


Figura 8: Curva esfuerzo-deformación típica en polímeros termoplásticos

2.3. POLIETILENO

El polietileno es una poliolefina de estructura lineal constituida por enlaces carbono-carbono cuyo monómero es el etileno (C_2H_4), como se observa en la Figura 9. Su síntesis se realiza vía polimerización radicalaria o por coordinación, mediante el proceso Phillips (con catalizadores de Cromo), o bien usando catalizadores Ziegler-Natta o Metallocenos.



Figura 9: Polimerización de etileno

El polietileno se caracteriza por poseer un gran peso molecular (entre 100.000-1.000.000 g/mol) y ser poco reactivo, debido a que está formado por enlaces covalentes saturados⁽¹⁰⁾ y pertenece al grupo de polímeros termoplásticos.

En general, el polietileno es un polímero semicristalino, con una buena resistencia química y procesabilidad, son buenos aislantes eléctricos, presentan cierto grado de flexibilidad y transparencia.⁽¹¹⁾

Las variables de producción de estos polímeros incluyen posibles combinaciones de catalizadores, selección de comonómeros, y tratamientos post-polimerización. Estas combinaciones básicas permiten que un amplio número de polímeros pueda ser utilizado en un enorme número de aplicaciones⁽¹²⁾.

Los grandes cambios en el crecimiento de esta industria han ocurrido tras la consecución de importantes avances científicos y tecnológicos en los procesos de polimerización, así como en los catalizadores empleados. En los últimos años, la producción de poliolefinas ha sobrepasado el 60% en relación a la producción total de plásticos, como se muestra en la Figura 10.

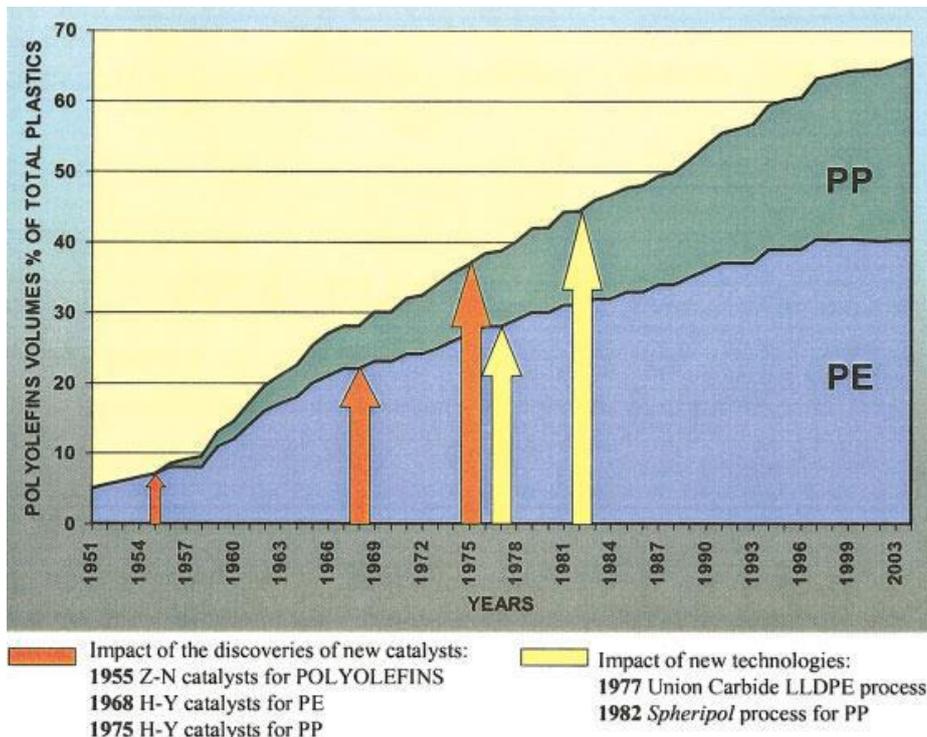


Figura 10: Porcentajes históricos de producción de PE y PP en relación a la producción total de plásticos⁽¹³⁾

Tipos de Polietileno

El amplio rango de resinas de polietileno disponible actualmente se debe al desarrollo de dos familias de sistemas catalíticos: Ziegler, desarrollado por Karl Ziegler a fines de la década de 1950 para la producción de HDPE y Metalocenos, desarrollados por Kaminsky y Sinn en Alemania, en 1976. Ambos tipos de catalizadores han resultado ser muy flexibles al copolimerizar etileno con otras olefinas.⁽¹⁴⁾

Los diferentes tipos de polietileno poseen diferentes propiedades debido a las diferentes condiciones con que se realiza la polimerización. Los 3 tipos más comunes son: el polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) (ver Figura 11).

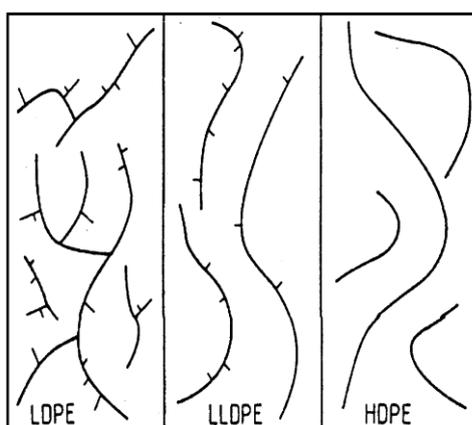


Figura 11: Variedades de Polietileno

Polietileno de Baja Densidad (LDPE):

Este PE es sintetizado mediante polimerización vía radicales libres, a presiones sobre 2500 atm y temperaturas que sobrepasan los 250°C. Posee un alto grado de ramificaciones, lo que dificulta el ordenamiento de las cadenas poliméricas. Es por esto que presenta baja densidad, es suave y flexible. El LDPE es utilizado en distintas aplicaciones, desde bolsas plásticas hasta aislamiento eléctrico.

Polietileno de Alta Densidad (HDPE):

El HDPE prácticamente no contiene ramificaciones, lo que permite que sus cadenas se encuentren muy ordenadas, alcanzando un alto grado de cristalinidad, por lo tanto, se trata de un tipo polietileno más rígido que sus pares.

Es utilizado, por ejemplo, en tuberías, donde la rigidez es un factor importante.

Su síntesis se realiza en procesos de catálisis a bajas presiones (<100 atm) y temperaturas (60-70°C).

Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE):

El LLDPE se obtiene mediante la copolimerización de etileno con α -olefinas más largas, generalmente 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno.

En la Tabla 1 se presenta algunas características de interés de los polímeros antes mencionados.

Tabla 1: Propiedades del Polietileno

CARACTERÍSTICA	TIPO DE POLIETILENO		
	LDPE	LLDPE	HDPE
Densidad [Kg/m ³]	910-930	890-930	940-970
Grado cristalinidad %	40-50	30-40	60-80
Temperatura fusión [° C]	108-115	115-128	140
MFI [g/10min]	0,2-70	0,2-50	0,01-80
Módulo Elástico [MPa]	250	200	900
Resistencia a la tracción [MPa]	10	21	28
Elongación %	550-600	600-800	20-120

Mediante la copolimerización se pueden modificar dramáticamente las propiedades mecánicas y físicas del polietileno, aun con pequeñas cantidades de α -olefinas. Este cambio dependerá no solo de la cantidad de comonomero, sino que también de su distribución dentro de la cadena e incluso de la naturaleza de las ramificaciones laterales que salen de las alfa-olefinas⁽¹⁵⁾

2.4. PROCESOS DE POLIMERIZACION DE ETILENO

Para la polimerización de etileno a nivel industrial existen distintas tecnologías que requieren catalizadores y condiciones de operación específicas.

Proceso de Polimerización Slurry

En la polimerización Slurry coexisten tres fases que forman una suspensión. El monómero está en fase gas. En la fase líquida se encuentra una mezcla del solvente con el catalizador y la tercera fase corresponde al polímero, el cual precipita a medida que se va formando y se encuentra en fase sólida. Como el polímero formado es insoluble en el medio de reacción, se forma una suspensión de polímero mientras transcurre la reacción.

La reacción se lleva a cabo en un reactor continuamente agitado, para proveer una dispersión adecuada del monómero, y de las partículas en suspensión. El proceso opera con temperaturas entre 70° C y 100° C; y las presiones son del orden de 35 atm. El polímero formado puede ser removido por decantación, centrifugación o filtración.⁽¹³⁾

En el proceso Solvay de polimerización slurry (Figura 12) se utilizan catalizadores Ziegler-Natta, activados con compuestos organoaluminio.

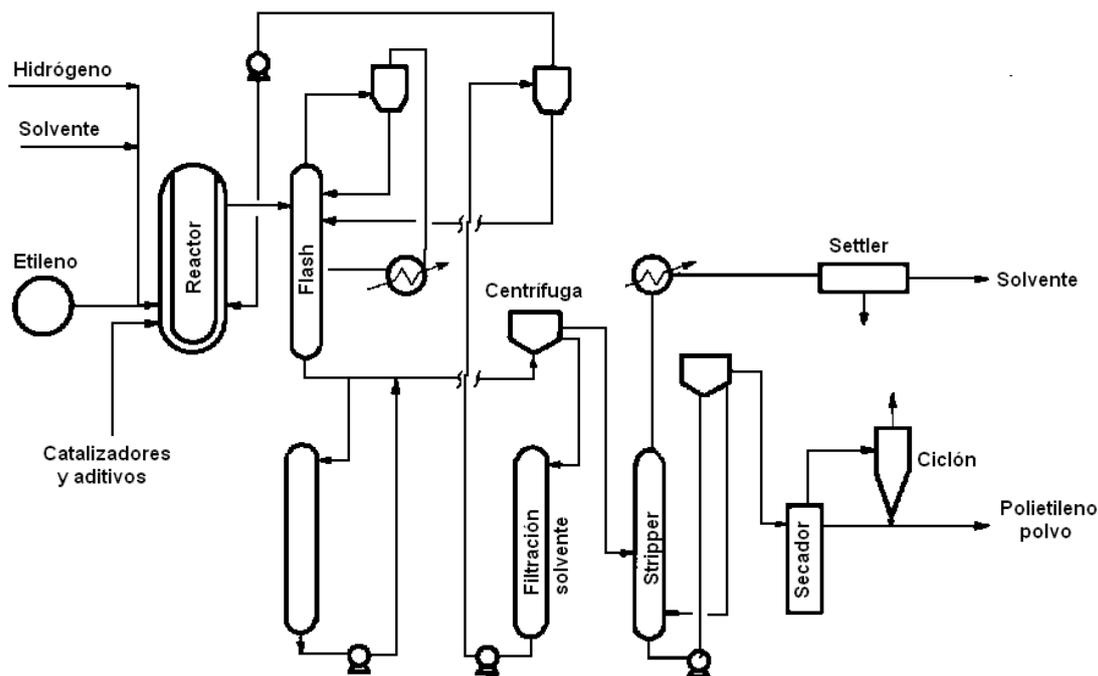


Figura 12: Diagrama del proceso Solvay de polimerización slurry ⁽¹⁴⁾.

Proceso de Polimerización en Fase Gas

En este proceso la polimerización ocurre en un reactor de lecho fluidizado. Se utiliza monómero en fase gas con catalizadores Ziegler-Natta, de muy alta eficiencia, en forma de polvo seco.

En el proceso *Union Carbide* (Figura 13) el catalizador es un derivado de cromo y se encuentra soportado sobre sílica. También se puede adicionar comonómero. La reacción se realiza a 20 atm. y a temperaturas que varían entre 85 y 100 °C, dependiendo del producto deseado.

Por cada pasada del etileno por el reactor, sólo reacciona un 2-3%, ya que el flujo debe ser alto para fluidizar las partículas de polietileno en el fondo del reactor. En una zona posterior, de mayor área, ocurre la sedimentación de las partículas. Se utiliza un compresor para recircular el etileno.

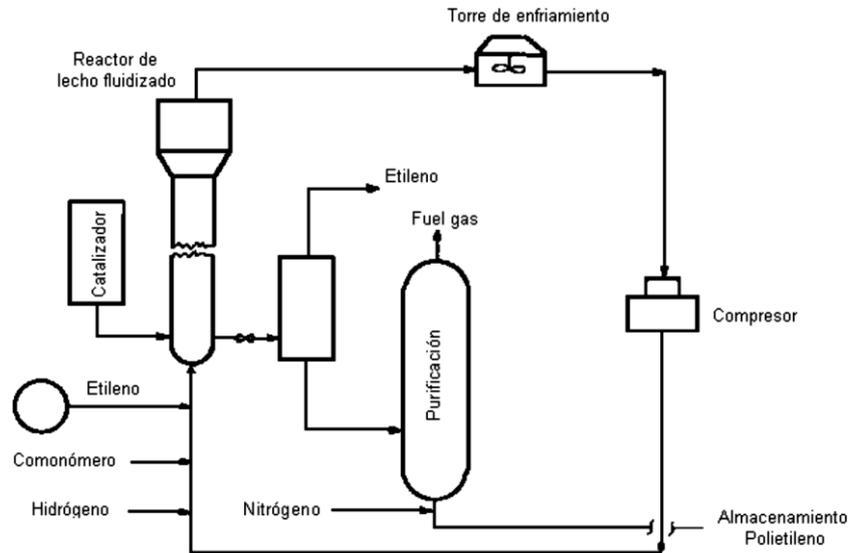


Figura 13: Proceso Union Carbide para la polimerización de etileno en fase gas ⁽¹³⁾.

Proceso de Polimerización en Solución

Este proceso se realiza en un reactor, tipo autoclave, con presiones de alrededor de 10 atm y temperaturas cercanas a los 200°C. Se utiliza benceno o ciclohexano como solvente y el catalizador se agrega en forma de slurry, de tal forma que cuando el polímero se forma en la superficie del catalizador, se disuelva inmediatamente, para posteriormente ser precipitado por enfriamiento y pasar a un secador rotatorio.

2.5. CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS

2.5.1. Catalizadores Ziegler-Natta

Los primeros sistemas catalíticos eficientes para la producción de α -olefinas aparecieron en la década de 1950, gracias al trabajo de Karl Ziegler y Giulio Natta.

Los catalizadores Ziegler-Natta se basan en sales de metales de transición como $TiCl_3$ y $TiCl_4$, que en presencia de un cocatalizador de alquilaluminio (Figura 14) permiten la síntesis de las poliolefinas a baja presión y temperatura, pues el mecanismo de polimerización es de coordinación. Además, con el uso de éstos se puede conseguir un cierto control de la morfología y estructura estereoquímica y un considerable aumento de la actividad.

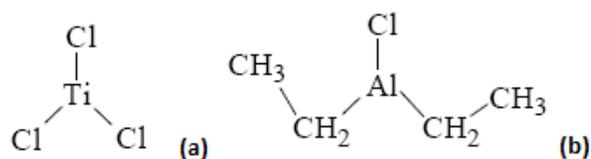


Figura 14: Sistema catalítico Ziegler-Natta

Con el transcurso de los años se han realizado modificaciones a los catalizadores Ziegler-Natta a fin de aumentar su actividad, controlar la estereoespecificidad y regular la morfología de los polímeros obtenidos. Las distintas generaciones de catalizadores Z-N se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2: Evolución de los catalizadores Ziegler-Natta (16)

Generación	Composición del Catalizador	Productividad	Índice Isotáctico	mmmm	Mw/Mn
(año)		(Kg PP/ g cat)	%	%	
Primera (1954)	δ -TiCl ₃ ·0,33 AlCl ₃ + AlEt ₂ Cl	2-4	90-94		
Segunda (1970) (1968)	δ -TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl MgCl ₂ /TiCl ₄ + AlR ₃	10-15 15	94-97 40	50-60	
Tercera (1971)	MgCl ₂ /TiCl ₄ /benzoato + ALR ₃ /benzoato	15-30	95-97	90-94	8-10
Cuarta (1980)	MgCl ₂ /TiCl ₄ / ftalato + ALR ₃ /silano	40-70	95-99	94-99	6,5-8
Quinta (1988)	MgCl ₂ /TiCl ₄ / diéter + ALR ₃ MgCl ₂ /TiCl ₄ / diéter + ALR ₃ /silano	100-130 70-100	95-98 98-99	95-97 97-99	5-5,5 4,5-5

2.5.2. Catalizadores Metallocenos

Los metallocenos son compuestos organometálicos, formados por un metal de transición unido a dos ligandos ciclopentadienilo (o derivados de éste), y dos ligandos con enlace σ (Figura 15).

Estos catalizadores permiten conseguir polímeros con propiedades determinadas variando la estructura del catalizador con una elevada actividad y una distribución de pesos moleculares estrecha. Por otro lado, su uso resulta útil en la síntesis de copolímeros pues permiten una incorporación homogénea del comonomero en la cadena. Además, se caracterizan por su alta estereoregularidad, lo cual resulta sumamente útil en polímeros con una estructura definida como polipropileno (PP), ya sea altamente sindiotáctico, atáctico o isotáctico.

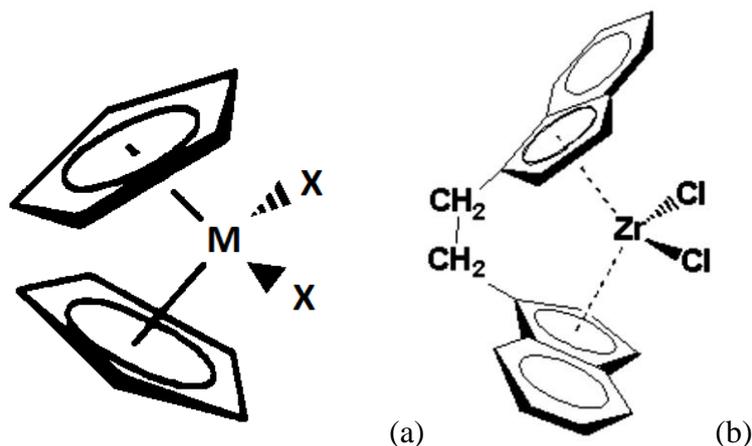


Figura 15: Metalocenos: (a): Estructura general; (b): Dicloruro de etilenbisindenil zirconio IV racémico (*rac*-Et (Ind)₂ZrCl₂)

Activación del Catalizador Metaloceno

La especie activa necesaria para polimerización es un alquil catión del metaloceno. La interacción entre el metaloceno y un ácido de Lewis apropiado genera un centro metálico catiónico ácido de Lewis, muy reactivo. De los metales del grupo IV, el circonio es el más activo, seguido por hafnio y titanio.

La activación de los catalizadores metalocenos se realiza mediante metilaluminoxano (MAO), el cual produce un sistema más activo y permite alquilar el metaloceno, eliminar impurezas y reactivar las especies durmientes o inactivas durante el transcurso de la polimerización⁽¹⁷⁾.

La estructura del MAO es compleja y su estructura no se conoce muy bien. Se han propuesto configuraciones lineales, cíclicas y tipo jaula, con caras hexagonales o rectangulares⁽¹⁸⁾, como se muestra en la Figura 16.

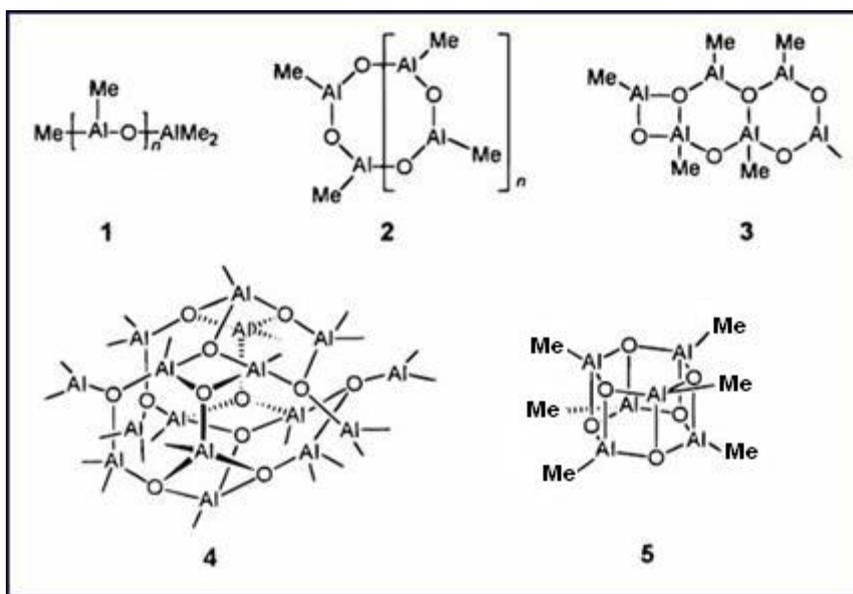


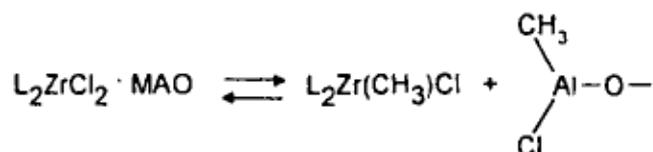
Figura 16: Estructuras posibles para el MAO

El mecanismo de formación del centro activo entre el catalizador y el MAO ha sido propuesto por varios autores. En la Figura 17 se presenta el mecanismo de formación del centro activo planteado por Kaminsky, donde se muestra los pasos para el catalizador metalloceno como también las posibles reacciones de desactivación y reactivación del catalizador con MAO (L representa los ligandos del circonio).⁽¹⁹⁾

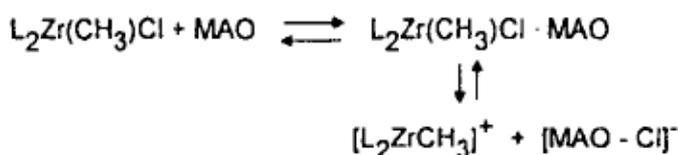
Complejación



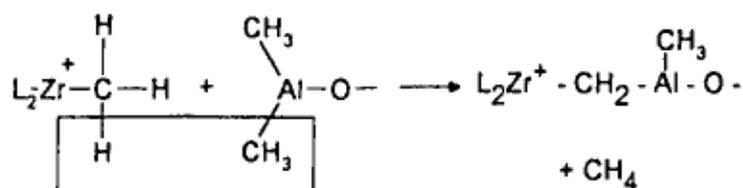
Metilación



Activación



Desactivación



Reactivación

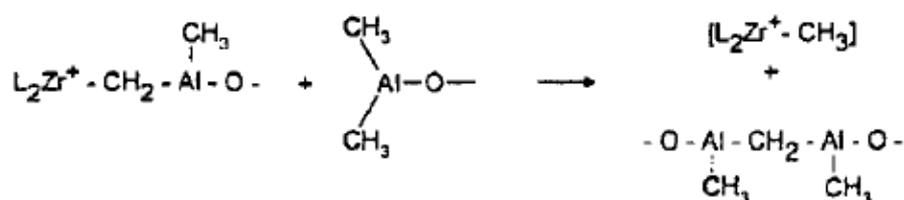


Figura 17: Mecanismo de activación de circonocenos con MAO. Formación de sitios activos y desactivación (19)

Para la formación de los sitios activos lo primero que se produce es la complejación y metilación del catalizador. Debido a que el MAO corresponde a un ácido de Lewis sus centros ácidos extraen un átomo de cloro e intercambia un grupo metilo, quedando el MAO con carga negativa. En una segunda etapa, la acidez del MAO aumenta debido a la presencia de cloro, lo cual provoca la extracción del segundo átomo de cloro. De esta manera se genera la especie activa ya que posee un sitio vacante

o activo, listo para iniciar la polimerización. También se forma un contraión que mantiene en equilibrio las cargas iónicas.

Mecanismo y cinética de Polimerización con Catalizadores Metalloceno

Una vez que el metalloceno y MAO han formado la especie activa comienza la polimerización propiamente tal. La etapa fundamental es la propagación, la cual consiste en etapas de coordinación-inserción sucesivas por parte de la olefina, y en la cual las posiciones de coordinación se alternan.

El mecanismo de ésta se presenta en la Figura 18. En una primera instancia se produce la coordinación en el sitio vacante del metalloceno, generando un estado de transición, el cual es una especie de cuatro centros donde la olefina se comienza a adicionar en la cadena del polímero. A continuación se produce la incorporación de la olefina en la cadena y regeneración del sitio vacante ⁽²⁰⁾.

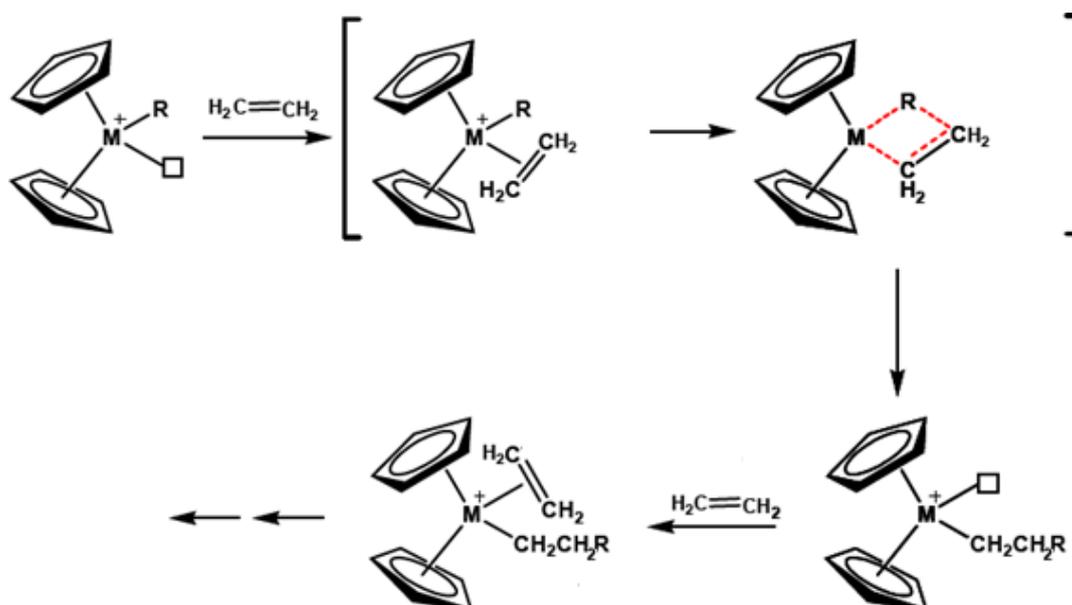


Figura 18: Mecanismo de Propagación en la Polimerización catalizada por metallocenos

Junto con la propagación también existen reacciones paralelas que producen el término de la cadena y que determinan el peso molecular del polímero, este tipo de reacciones se denominan reacciones de transferencia de cadena. Estas reacciones de terminación se diferencian por la forma en que se interrumpe el crecimiento de la cadena, siendo una de las más comunes la beta eliminación de hidrógeno (Figura 19). En esta reacción el hidrógeno ligado al carbono beta de la cadena en crecimiento es transferido al metal formando una enlace Metal-Hidrógeno (M-H) y dejando al polímero con un grupo terminal insaturado. Sin embargo, la especie M-H que se genera por este proceso puede reaccionar con una molécula de monómero para formar una especie activa nuevamente.

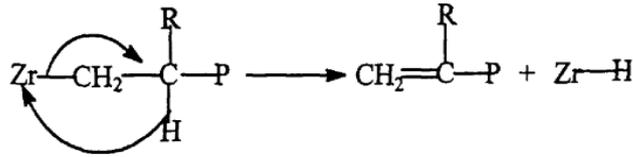


Figura 19: β -Eliminación hidrógeno en circonocenos; R: grupo alquil, P: cadena polimérica.

Otro tipo de reacción de transferencia es la transferencia de cadena por monómero (Figura 20). Ésta sucede cuando la eliminación hidrógeno y la inserción de la olefina en el centro activo ocurren simultáneamente, sin la formación de una unión M-H. La especie metálica formada puede actuar como un centro activo de una nueva cadena polimérica.

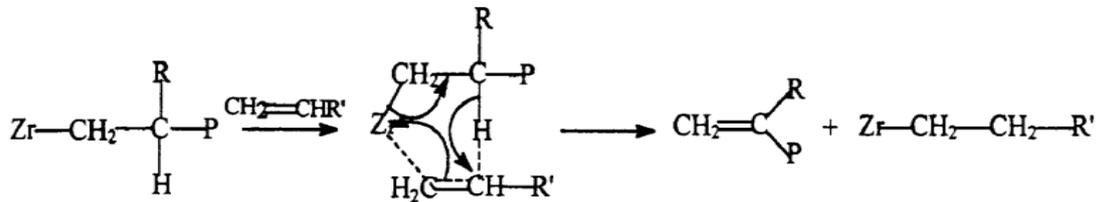
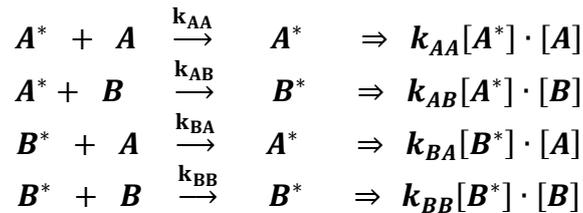


Figura 20: Transferencia de cadena por monómero; R, R': grupo alquil o H, P: cadena polimérica.

Mediante el estudio de la cinética de la polimerización se puede obtener una ecuación para la composición del copolímero. Partiendo del mecanismo de reacción siguiente⁽²¹⁾:



Donde las velocidades de reacción para cada elemento son,

$$\begin{aligned}
 -\frac{dA}{dt} &= k_{AA}[A^*] \cdot [A] + k_{BA}[B^*] \cdot [A] \\
 -\frac{dB}{dt} &= k_{BB}[B^*] \cdot [B] + k_{AB}[A^*] \cdot [B] \\
 -\frac{dA^*}{dt} &= k_{BA}[B^*] \cdot [A] - k_{AB}[A^*] \cdot [B] \\
 -\frac{dB^*}{dt} &= k_{AB}[A^*] \cdot [B] - k_{BA}[B^*] \cdot [A]
 \end{aligned}$$

Con la hipótesis de estado estacionario para A^* y B^* , se tiene

$$k_{BA}[B^*] \cdot [A] - k_{AB}[A^*] \cdot [B] = 0 \Leftrightarrow \frac{[B^*]}{[A^*]} = \frac{k_{AB}[B]}{k_{BA}[A]}$$

Con lo cual la razón molar de A y B en el polímero está dada por,

$$\left[\frac{A}{B}\right]_p = \frac{-\frac{dA}{dt}}{-\frac{dB}{dt}} = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{\frac{k_{AA}[A] + [B]}{k_{AB}}}{[A] + \frac{k_{BB}[B]}{k_{BA}}}$$

Se puede reescribir la ecuación de composición del copolímero como:

$$\left[\frac{A}{B}\right]_p = \frac{[A]}{[B]} \cdot \frac{r_A[A] + [B]}{[A] + r_B[B]}$$

Donde se definen las razones o velocidades de reactividad de los monómeros A y B como

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} ; r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

Con las razones de reactividad se puede describir la habilidad de los comonómeros de ingresar a la cadena de copolímero y a través de ellas se puede especular sobre el mecanismo de reacción y sobre la estructura del polímero.

Si $r_A \cdot r_B = 0$, el copolímero es alternado

Si $r_A \cdot r_B = 1$, el copolímero es aleatorio

Si $r_A \cdot r_B \gg 1$, $r_A \gg 1$ y $r_B \gg 1$, el copolímero es en bloque.

Las razones de reactividad raramente se ven afectadas por la presencia de inhibidores, agentes de transferencia de cadena o disolventes. Incluso en sistemas heterogéneos deberán permanecer inalteradas a menos que la disponibilidad de los monómeros se vea alterada por su distribución entre las fases.

Comparación entre catalizadores Ziegler – Natta y Metallocenos

Las diferencias entre estos dos catalizadores se pueden atribuir al número y características de sitios de polimerización que generan para la polimerización de olefinas (Figura 21).

En los catalizadores Ziegler-Natta, el centro activo del metal se encuentra en la superficie de un cristal. Estos sitios activos no son uniformes, por lo tanto, presentan distintas reactividades, lo cual impide obtener polímeros con largos de cadena similares, teniendo como consecuencia una distribución de pesos moleculares variados.

Un metalloceno, en cambio, se conoce como catalizador de “sitio único”, debido a que los centros activos que presenta tienen aproximadamente la misma reactividad, por lo que se comportan de manera idéntica durante la polimerización. Los catalizadores metallocenos permiten la obtención de polímeros con uniformidad en la estructura de la cadena, con una distribución de peso molecular más estrecha y con mejor control de la estereoespecificidad que los catalizadores Ziegler–Natta y en el caso de copolímeros, permiten lograr una incorporación más homogénea de comonomero en la cadena principal.

Entre las principales desventajas de los metallocenos se encuentran el ensuciamiento de las paredes del reactor por adherencia de polímero (Fouling) y las altas razones molares aluminio-metal de transición del orden de 1000-15000:1 necesarias para lograr una máxima actividad, en contraste con las razones de 50-200:1, necesarias con catalizadores Ziegler-Natta.

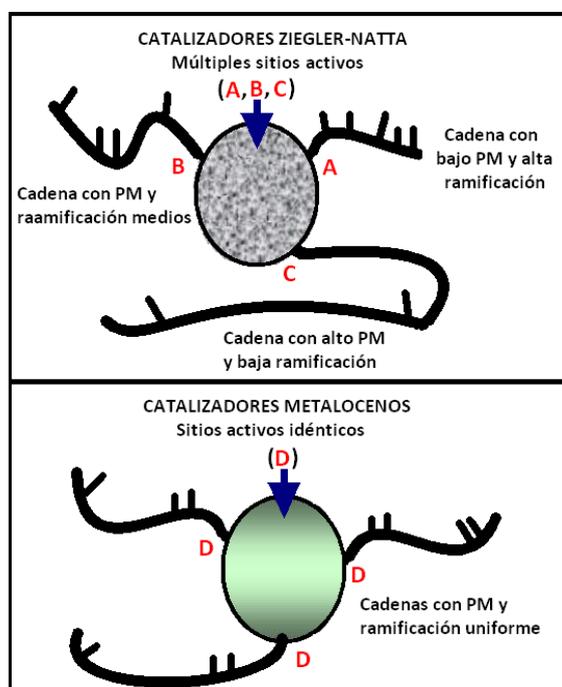


Figura 21: Estructura de polímeros obtenidos con catalizadores Ziegler-Natta y Metallocenos ⁽¹³⁾.

2.6. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

La adición de pequeñas partículas (dimensiones menores a 100 nm) a los polímeros permite crear un material compuesto con nuevas propiedades. Las características del nanocompuesto resultante dependen tanto del tipo de nanopartículas como del procesamiento utilizado, por lo tanto, es importante determinar cuáles nanopartículas deben ser incorporadas al material para conseguir las propiedades deseadas para una determinada aplicación.

Métodos de preparación

La preparación y síntesis de estos nanocompuestos se realiza, principalmente, a través de tres técnicas:

Dispersión en solución

Consiste en disolver las nanopartículas y el polímero en un solvente apropiado con suficiente agitación en el sistema, de manera tal que el polímero pueda introducirse entre las nanopartículas, posteriormente se evapora el solvente hasta obtener una muestra sólida, en la cual se espera obtener el nanocompuesto. Aunque a priori este procedimiento es sencillo, resulta complicado en la práctica encontrar un disolvente capaz de disolver completamente el polímero y que disperse completamente el compuesto si es laminar.

Es posible obtener nanocompuestos con polietileno de alta densidad como matriz a través del método de dispersión en solución, pero para el caso del polietileno de baja densidad, debido a sus muchas ramificaciones, este método no proporciona buenos resultados. Por otro lado, la eliminación del disolvente plantea un desafío adicional.

Mezclado en fundido

Para la producción de nanocompuestos en fundido se utiliza un mezclador mecánico, el cual calienta el polímero hasta fundirlo. El mezclador posee unas muelas que aplican un torque a la muestra generándole fuerza de cizalla, lo que permite mezclar las nanopartículas en el polímero. Usualmente se utilizan compatibilizantes para permitir una buena dispersión de las partículas en la matriz.

Polimerización In-situ

Consiste en realizar la reacción de polimerización en presencia de las nanopartículas. De esta manera, a medida que crece la cadena de polímero, se van dispersando las nanopartículas y se forma el nanocompuesto.

Una ventaja de este método por sobre los anteriores es que el nanocompuesto se obtiene en una sola etapa. Además, se mejora la compatibilidad entre las partículas inorgánicas y el polímero lo que se traduce en una mejora de la dispersión de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica. Por estas razones, la polimerización *in situ* es un método promisorio para la preparación de los nanocompuestos poliméricos.⁽²²⁾

Estimación del Módulo elástico de un Nanocompuesto

Existe una importante dependencia entre la topología y propiedades de las nanopartículas en el comportamiento mecánico del nanocompuesto, el cual se puede explicar por cambios en la rigidez de la matriz y en la tasa entre el módulo elástico de la matriz y el módulo de la partícula. El modelo de Halpin-Tsai así lo expresa ⁽²³⁾:

$$\frac{E_{11}}{E_m} = \frac{1 + \xi f_p \eta}{1 - f_p \eta}$$

Donde,

$$\eta = \frac{(E_p/E_m) - 1}{(E_p/E_m) + \xi}$$

En estas fórmulas, ξ es un factor de forma de la partícula, E_p y E_m son la rigidez longitudinal para la partícula y la matriz, respectivamente, E_{11} es el módulo elástico del nanocompuesto en la dirección longitudinal y f_p es la fracción volumétrica ocupada por el relleno. Es importante resaltar que el modelo de Halpin-Tsai fue creado inicialmente para microcompuestos reforzados con fibras. Sin embargo, es posible hacer modificaciones al factor de forma ξ , para adaptarlos nanocompuestos con diferentes morfologías.

En la Tabla 3 se presentan factores de forma para nanopartículas con forma de fibras y laminas. El parámetro s corresponde a la razón de aspecto de la partícula (L/D) ⁽²⁴⁾.

Tabla 3: Factores de forma para nanocompuestos

	Fibra	Láminas
E_{11}	$\zeta=(0.5s)^{1.8}$	$\zeta=2/3s$
E_{22}	$\zeta=2/3s$	$\zeta=2/3s$
E_{33}	$\zeta=2$	$\zeta=2$

2.7. DIOXIDO DE TITANIO

En los últimos años el uso de semiconductores fotocatalíticos ha aparecido como una tecnología exitosa para combatir distintas amenazas biológicas, motivado por la preocupación por garantizar la seguridad de productos relacionados con el envasado de alimentos sólidos o líquidos y para su uso en envases de materiales o implementos farmacéuticos o médicos. Entre los semiconductores fotocatalíticos más usados, destaca el dióxido de titanio (TiO₂).

Cuando el dióxido de titanio es irradiado con una luz de energía mayor o igual que su energía de gap se generan pares electrón-hueco, los que pueden inducir reacciones de tipo redox en su superficie. Los huecos fotogenerados reaccionan con moléculas de H₂O ó OH⁻ adsorbidas, y la interfaz agua/fotocatalizador produce radicales hidroxilos, los cuales son altamente reactivos, junto con electrones que pueden reaccionar con vacancias en átomos de oxígeno para formar iones superóxido. Posteriormente, estas especies activas de oxígeno pueden oxidar los compuestos o células adsorbidas en la superficie del TiO₂, lo que se traduce en la muerte de los microorganismos. (Ver Figura 22)

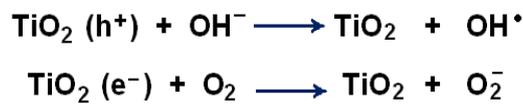
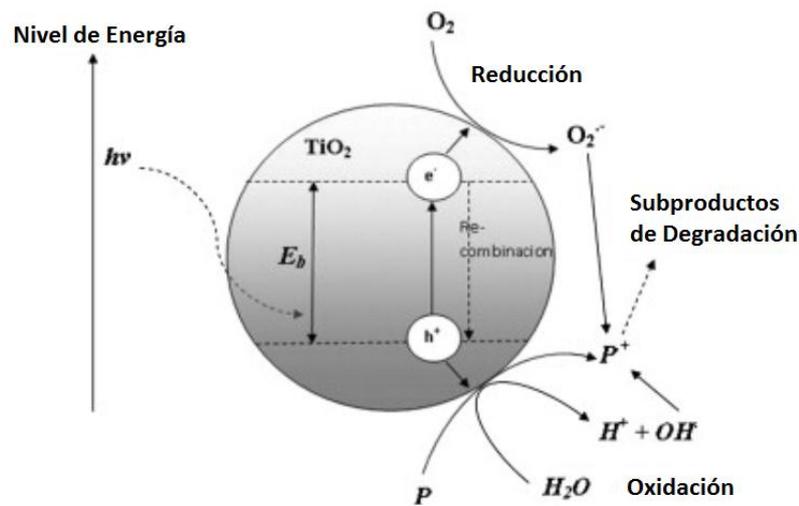


Figura 22: Efecto fotocatalítico del TiO₂

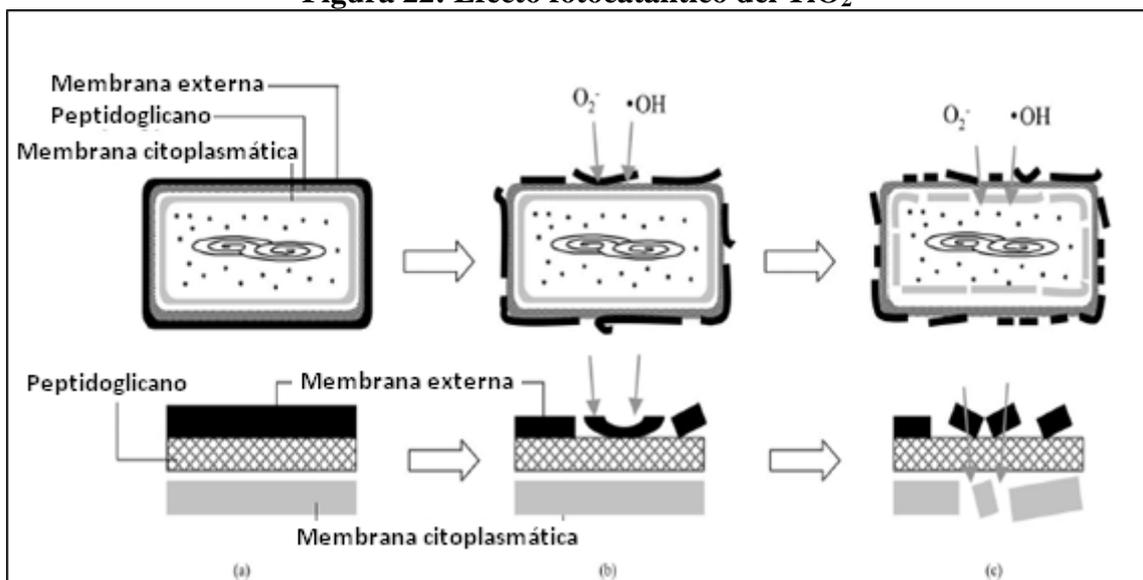


Figura 23: Efecto Antimicrobiano del TiO₂

El dióxido de titanio presenta tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita (Figura 24). La fase anatasa es la que presenta la banda gap más ancha de los tres (3,2 eV), lo que lo hace el más estable fotocatalíticamente. Bajo iluminación con luz UV los pares electrón-hueco generados permiten la formación de radicales que pueden degradar los componentes celulares de distintos tipos de microorganismos: bacterias, virus, etc. (Figura 23: Efecto Antimicrobiano del TiO₂ Figura 23).

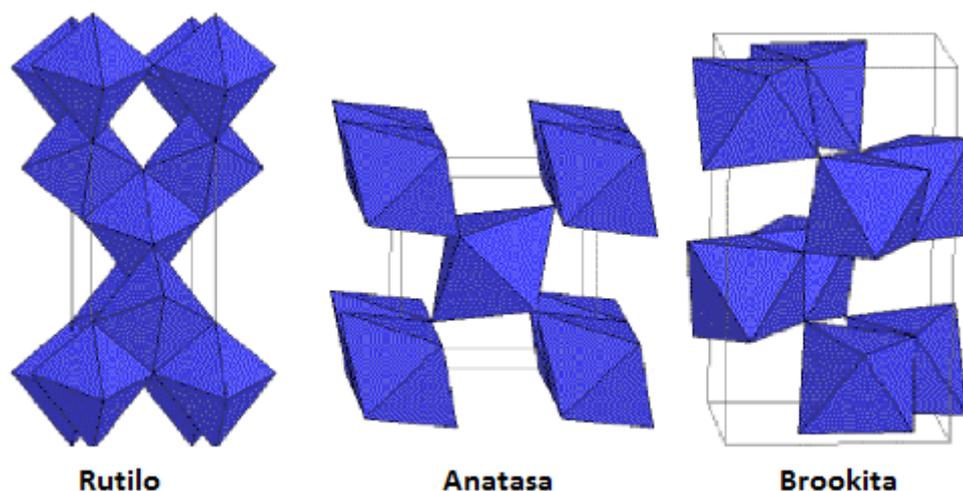


Figura 24: Fases cristalinas de TiO₂

Una forma de obtener dióxido de titanio es mediante el método de Sol-Gel descrito por Kim et al. ⁽²⁵⁾, utilizando tetra isopropóxido de titanio en isopropanol como precursor y agua a la cual se añade ácido nítrico hasta conseguir un pH adecuado. Mediante este método se consiguen nanoesferas de TiO₂ en fase anatasa, cuyo diámetro se ve influenciado, entre otros parámetros, por el pH de la solución. Por ejemplo, con un pH=2 se consigue un diámetro de 10 nm.

2.8. ESTADO DEL ARTE

El estudio de nanocompuestos producidos mediante polimerización in-situ de copolímeros de etileno-co- α -olefinas y nanopartículas de TiO₂ se puede dividir en dos áreas: la primera corresponde a la síntesis y caracterización de copolímeros de etileno-co-octadeceno y una segunda etapa que se relaciona con la preparación de nanocompuestos con TiO₂.

2.8.1. Copolimerización de etileno.

Uno de los primeros resultados de copolímeros de etileno-co-1-octadeceno utilizando metalocenos puenteados, como rac-Et(Ind)₂ZrCl₂, en presencia de MAO como catalizador, fueron reportados por Quijada et al. (1999) ⁽²⁶⁾. En su estudio se observa un notable aumento en la actividad catalítica a medida que se incrementa la concentración de octadeceno en el medio de reacción, encontrándose en torno a 0,33

mol/L de octadeceno en la alimentación la mayor actividad. También se observó un drástico descenso del peso molecular, el cual fue atribuido a reacciones de término de cadena, por transferencia o bien por β -eliminación de comonomero.

La caracterización mecánica de los copolímeros de etileno-co-1-octadeceno con el mismo sistema catalítico mencionado anteriormente fue reportada por Benavente et al. (2002) ⁽¹⁵⁾. Se encontró que el mecanismo de deformación pasa de una transición dúctil, para el caso del homopolímero, a un comportamiento cuasi-elastomérico. Las principales propiedades mecánicas: módulo elástico, límite de fluencia, elongación en ruptura, mostraron un descenso cuando se aumentó el contenido de octadeceno. El módulo elástico varió entre los 450 y 1 MPa aproximadamente, mientras que el límite de fluencia y porcentaje de elongación en ruptura lo hicieron entre 20- 5 MPa y 900% - 600%, respectivamente. Adicionalmente, en este estudio se reporta una disminución en el peso molecular, polidispersidad y cristalinidad de los copolímeros cuando aumenta la incorporación de comonomero.

Posteriormente, Quijada et al. (2002) ⁽²⁷⁾ estudió la homo y copolimerización de etileno, propileno y alfa olefinas con distintos sistemas catalíticos en presencia de MAO. En el estudio de catalizadores homogéneos se encontró que la actividad catalítica, la incorporación de comonomero y la microestructura del polímero dependen en gran medida de la estructura del catalizador. De los catalizadores utilizados en el estudio, el rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ presentó la mayor actividad catalítica. Sin embargo, no fue el sistema que logró la mejor incorporación de comonomero.

Años más tarde Kaminsky et al (2005) ⁽²⁸⁾ estudió la copolimerización de etileno con distintas 1-olefinas de cadena larga (hasta 26 carbonos), entre ellas 1-octadeceno, usando un catalizador metalocénico en presencia de MAO y una concentración de comonomero en la alimentación que llegó hasta 20 mol%. En su trabajo observó que la incorporación de comonomero depende de la longitud de la olefina y su concentración en la alimentación. Los polímeros sintetizados por él presentaron temperaturas de fusión entre 129-112°C e incorporaciones de hasta 16 % p/p.

2.8.2. Nanocompuestos con Dióxido de Titanio.

Diferentes reportes se han encontrado en la literatura en cuanto a los estudios de nanocompuestos con TiO₂, la mayoría de los materiales reportados son preparados mediante mezclado en fundido y las propiedades bactericidas se obtienen en presencia de luz UV. Un ejemplo es el trabajo de Cerrada et al. (2009) ⁽²⁹⁾, quien estudió la optimización de la capacidad biocida en nanocompuestos de polipropileno isotáctico con dióxido de titanio hasta un 8% en peso preparado por mezclado en fundido. Durante su estudio e investigaciones preliminares observó que los nanocompuestos presentan un excelente poder biocida frente a bacterias comunes como *B. Stearothermophilus*, *E. Coli*, *S. Aureus*, y *P. Jadini*, en comparación a otros agentes biocidas. En su trabajo también se utilizaron microorganismos como *P. Aeruginosa* y *E. faecalis*, con resultados también favorables.

Kubacka et al. (2009) ⁽³⁰⁾ utilizó un matriz de polipropileno isotáctico industrial, el cual fue fundido en presencia de TiO₂ (fase anatasa) para conseguir el nanocompuesto, en forma de films delgados. La actividad bactericida fue probada con

P. Aeruginosa y *E. Faecalis*. Se probaron cargas de titanio entre 0,5 % y 5% en peso, encontrando que para ambos microorganismos se conseguía el mejor efecto bactericida con 2% de TiO₂, y que este efecto era significativamente mejor que el del óxido solo. Un resultado análogo obtuvo un año antes Cerrada et al. (2008)⁽³¹⁾ incorporando TiO₂ a copolímeros de etilen-vinil alcohol (EVOH) mediante el proceso de mezclado en fundido. Las medidas de propiedades fisicoquímicas y la caracterización estructural del material aportaron evidencia concluyente sobre la capacidad biocida debido a la existencia de la interfaz orgánica-inorgánica, observando un rango óptimo de la propiedad biocida, en función del contenido de dióxido de titanio entre 2 y 5 % en peso. Este óptimo aparece como consecuencia de un punto de equilibrio entre la mejora de la fotoactividad observada en las muestras con más de 2% p/p de carga y la pérdida de interface de contacto por consecuencia del creciente estado de aglomeración del dióxido de titanio cuando la carga sobrepasa el 5%.

Nanocompuestos producidos por polimerización in-situ de etileno-co-1-hexeno con nanopartículas de TiO₂ usando como sistema catalítico (rac-Et(Ind)₂ZrCl₂) y MAO modificado fueron preparados por Owpradit et al. (2011)⁽³²⁾. En sus resultados reportan una actividad antibacteriana cuatro veces mayor cuando se utilizó la fase anatasa de TiO₂ por sobre la fase rutilo. En ambos casos se encontró una configuración aleatoria para el copolímero.

Durante esta búsqueda bibliográfica no se encontraron estudios sobre nanocompuestos de polietileno-co-1-octadeceno con nanopartículas de dióxido de titanio.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.1. Reactivos

Los reactivos más importantes usados para la realización de este trabajo y su procedencia se presentan a continuación:

Gases:

- Etileno: grado puro (99,97 %). (AGA S.A-Chile).
- Nitrógeno: grado extra puro (99,995 %). (AGA S.A-Chile).

Catalizador para la polimerización de etileno:

- Dicloruro de etilenbisindenil circonio (IV) racémico. rac-EtInd₂ZrCl₂. (Aldrich)

Cocatalizador:

- Metilaluminoxano (MAO). Solución al 10 % concentración 1,66 mol/L de aluminio en solución de tolueno (Witco).

Comonomero:

- 1-Octadeceno: grado técnico 90% (Aldrich).

Solventes:

- Alcohol Etilico, Alcohol Metílico, acetona, isopropanol: grado técnico,
- Tolueno grado p.a. (99,3 %). (Mallinckrodt). Agua destilada, grado p.a.

Ácidos:

- Ácido nítrico (Merk).

3.1.2. Tratamiento previo de los Productos Químicos

Antes de ingresar al reactor, los monómeros gaseosos pasan por dos columnas de purificación: la primera contiene los catalizadores BASF R-3-11 y R-3-12, basados en óxidos de cobre, con el fin de eliminar trazas de oxígeno y azufre, respectivamente. El segundo en cambio, contiene tamiz molecular (4\AA), para retener trazas de humedad.

El comonomero (1-octadeceno) es purificado por destilación al vacío, en presencia de sodio metálico, antes de su utilización en reacciones de polimerización.

El catalizador y el metilaluminoxano son utilizados sin previa purificación.

El tolueno es purificado por reflujo y destilación, en presencia de sodio metálico para eliminar la humedad, con benzofenona como indicador.

3.2. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS**3.2.1. Síntesis de Nanoesferas de Dióxido de titanio**

Utilizando el método de sol-gel se prepararon nanopartículas de morfología esférica de TiO_2 , utilizando isopropóxido de titanio como precursor. Siguiendo el método informado por Kim y et. al. ⁽²⁵⁾. En una primera etapa se prepararon dos soluciones a temperatura ambiente: la solución 1 es una mezcla de 15 mL de isopropanol con 5 mL de isopropóxido de titanio, mientras que la solución 2 corresponde a 250 mL de agua destilada. Esta solución es acidificada hasta alcanzar un pH igual a 2, utilizando ácido nítrico para ello. Ambas son agitadas hasta conseguir una solución homogénea.

Una vez que se tienen las dos soluciones preparadas, la solución 1 es adicionada gota a gota a la solución 2. La mezcla resultante debe permanecer a 60°C con agitación constante por 20 horas. Una vez transcurrido ese tiempo, la solución se mantiene en un vaso precipitado a una temperatura de aproximadamente 100°C , hasta conseguir que se evapore el solvente.

Posteriormente, las nanopartículas son lavadas en etanol y filtradas en vacío. Luego, son trituradas en un mortero y finalmente calcinadas a 200°C durante un período de 2 horas.

3.2.2. Modificación de nanoesferas de dióxido de titanio

La modificación de Nanoesferas se realiza a partir de las nanopartículas sintetizadas con el método descrito anteriormente. Para 2 g de TiO_2 se adicionan 80 mL de etanol y 20 mL de agua destilada. La suspensión se agita por 2 horas a 25°C .

Posteriormente, para 2 g de TiO_2 , se adicionan 0,5 mL de Hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) y se mantiene la agitación por otras 2 horas. A continuación, las Nanoesferas son lavadas con etanol y filtradas, molidas en un mortero y almacenadas con vacío para evitar la humidificación.

3.2.3. Síntesis de Nanofibras

En un matraz de aforo de 250 mL, se prepara una solución 10 M de NaOH (100g de NaOH y agua destilada hasta alcanzar los 250 mL). Se utilizan dos reactores de 150 ml de capacidad, en cada uno de ellos se agregan 2,5 g de nanoesferas de TiO_2 . Se añaden 125 mL de la solución de NaOH previamente preparada en cada reactor, agitando para formar una solución de apariencia lechosa y homogénea. Se sellan los reactores (teflón, tapa, carcasa de metal apernada) y se mantiene en la estufa (110°C aprox) por 24 horas. Se deben agitar manualmente cada 1 hora aproximadamente al menos durante las 10 primeras horas.

Una vez cumplidas las 24 horas, se prepara una solución de HNO_3 0,1 M (250 mL). Luego, se sacan los reactores de la estufa, se abren y se elimina el sobrenadante. Se filtra el resto del contenido de los reactores aprox. con 500 mL de agua destilada cada uno. Al finalizar se lava también con un poco de la solución ácida.

Las nanopartículas filtradas se pasan a un vaso precipitado y se les adiciona el resto de la solución preparada. Se deja reposar a temperatura ambiente por 24 horas. Cumplido este periodo se repite el proceso de lavado. Esta vez únicamente con agua destilada. Las nanopartículas se dejan secando a temperatura ambiente, en una placa Petri semitapada la mayor cantidad de días. Cuando los nanotubos estén secos son triturados y calcinados a 200°C por 2 horas.

3.3. POLIMERIZACIÓN

3.3.1. Homo y Copolimerización de Etileno.

Las reacciones de polimerización de etileno se realizaron en un reactor Parr de vidrio con capacidad de 600 mL, equipado con agitador mecánico de dos aspas de velocidad regulable y control de temperatura.

El catalizador fue pesado en el interior de una cámara con atmósfera de nitrógeno.

Las polimerizaciones se realizaron adicionando al tolueno presente en el reactor la solución de MAO, y cuando correspondía, el octadeceno (entre 0 y 0,375 mol/L). A continuación se agregó la solución del metaloceno y finalmente el etileno.

La cantidad de MAO en el reactor se ajustó para obtener una relación molar de Al/Zr de 1400. La cantidad de Zr en el reactor fue de $3,0 \times 10^{-6}$ mol. El volumen final de la solución en el reactor fue de 250 mL.

Las condiciones de operación durante la polimerización fueron: temperatura de 60 °C, presión de etileno de 2 bar y duración de 30 minutos manteniendo una agitación de 1000 rpm.

El término de la polimerización se realizó por la adición de una solución de ácido clorhídrico (10 % en volumen) en metanol. El polímero precipitado se filtró y se lavó con metanol. Luego se secó a temperatura ambiente durante un periodo no menor a 12 horas.

La actividad catalítica fue expresada como la masa de polímero producida por unidad de tiempo, mol de Zr y por unidad de presión ($\text{Kg mol Zr}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{h}^{-1}$). Todas las polimerizaciones fueron repetidas como mínimo dos veces a fin de verificar la reproducibilidad.

Un esquema de la línea de polimerización se puede observar en la Figura 25.

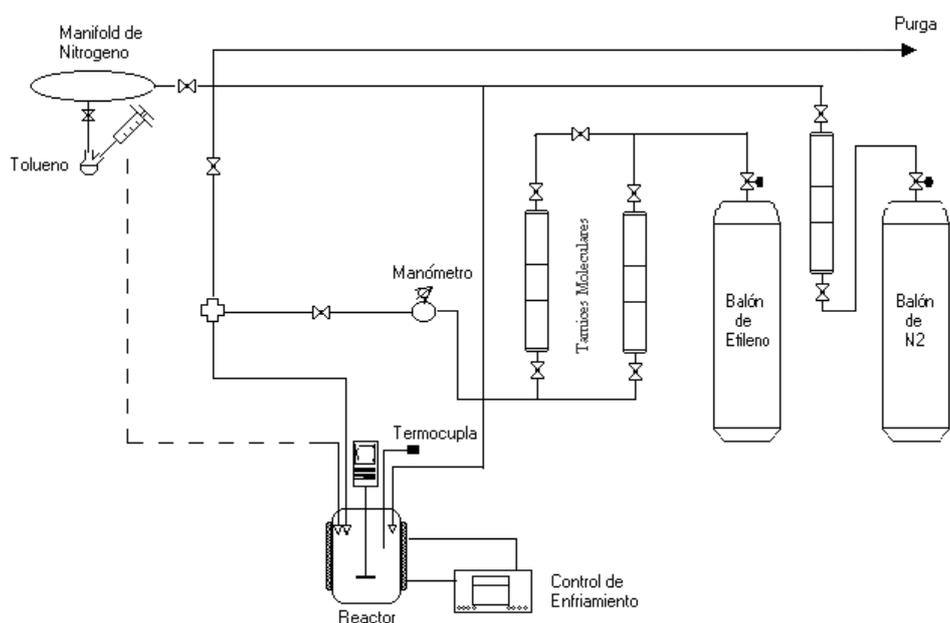


Figura 25: Esquema de la línea de polimerización de etileno

3.3.2. Nanocompuestos.

El proceso de polimerización fue similar al de los copolímeros, con dos diferencias: Las nanopartículas fueron pesadas en el interior de la cámara con atmósfera de nitrógeno. Luego, éstas se suspendieron en tolueno y se sometieron a sonicación por 10 minutos. La suspensión preparada se adicionó al reactor a continuación de la carga del cocatalizador, justo antes de agregar octadeceno. El resto del procedimiento, así como las condiciones de operación fueron iguales que en la homo y co polimerización de etileno.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y NANOCOMPUESTOS

3.4.1. Caracterización de las Nanopartículas

Microscopía de transmisión electrónica (TEM, Transmission electron microscopy)

Se utilizó para estudiar la morfología de las nanopartículas y las dimensiones de cada una de ellas. Se trabajó con un microscopio electrónico de transmisión TEM (Modelo Tecnai ST F20, marca FEI) Las partículas inorgánicas fueron sonicadas y después depositadas en una grilla de cobre para su análisis.

Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de polvo se realizó en un equipo Siemens D5000 con $\text{Cu } \lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Usando la ecuación de Bragg se puede relacionar el ángulo de difracción (θ) con la distancia entre los planos (Ecuación 5). El barrido fue de un rango entre $0^\circ < 2\theta > 80^\circ$.

Ecuación 5: Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$
$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

3.4.2. Caracterización de los Copolímeros y Nanocompuestos

Cromatografía de Permeación de Geles (GPC, Gel Permeation Chromatography)

Se utilizó esta técnica para la determinación del peso molecular (M_w) y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) para homo y copolímeros. Las mediciones se realizaron en un equipo Waters Alliance GPC 2000 con detector de índice de refracción diferencial y un set de tres columnas de estyragel (HT3, HT5 y HT6E). El solvente utilizado fue 1,2,4-triclorobenceno con un flujo de 1 ml/min a una temperatura de 135°C.

Viscosidad intrínseca

Para estudiar la viscosidad intrínseca los copolímeros polietileno-co-1-octadeceno patrón y de los nanocompuestos con distintas cantidades de octadeceno fueron disueltos en decalina a 135 °C. Posteriormente, se midió la viscosidad usando un viscosímetro Viscosimatic-Sofoca. Se realizaron 3 repeticiones por muestra y se calculó el promedio de las mediciones de cada muestra.

Calorimetría diferencial de Barrido DSC (Differential Scanning Calorimetry)

El análisis calorimétrico se realizó en un calorímetro diferencial de barrido (TA Instruments, Serie Q20). Las muestras fueron calentadas desde -25 °C a 170 °C, enfriadas hasta -25 °C y calentadas nuevamente a hasta 170°C a una velocidad de 20 °C/min para determinar la temperatura de fusión.

A partir de las curvas DSC se puede obtener la temperatura de fusión (T_m), el calor de fusión (ΔH_f) y la temperatura de cristalización (T_c). El porcentaje de cristalinidad (χ_c) se calculó a partir de la razón entre la entalpía de fusión del polímero y la entalpía correspondiente a la fusión del polímero 100 % cristalino (ΔH_f^0), con una corrección por el porcentaje de nanopartículas en el compuesto (x) (Ecuación 6). Para el PE tiene un valor de 290,0 J/g⁽³³⁾.

Ecuación 6: Cristalinidad en función de la entalpía de fusión

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f \cdot 100}{\Delta H_f^0(1 - x)}$$

Ensayos tracción- deformación

A partir del polímero obtenido de la reacción anteriormente detallada se preparan placas de polímero. Para ello se pesan aproximadamente de 3 a 4 g de polímero y son comprimidos en una prensa con platos calefaccionados a 50 bar y 170°C para formar las placas. Los polímeros son moldeados durante un período de 3 minutos.

Posteriormente, las muestras son enfriadas a presión con un sistema de circulación de agua hasta llegar a una temperatura de 70 °C. Las placas se dejan en reposo por un período mínimo de 24 horas para estabilizar la muestra y permitir procesos de cristalización secundaria. Las probetas se cortan utilizando un troquel y aplicando presión, las dimensiones de la probeta son ancho 5 mm y largo 3 cm, como se muestra en la Figura 26.

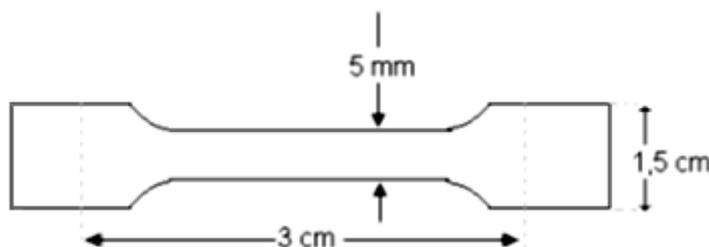


Figura 26: Probeta utilizada para ensayos de tracción.

Las probetas fueron sometidas posteriormente a una deformación bajo velocidad constante de 50 mm/min a 24 °C en un dinamómetro Instron, HP modelo D-500.

El módulo elástico fue determinado desde la pendiente de la curva de tracción-deformación. Para cada polímero las mediciones de las propiedades mecánicas fueron realizadas 4 veces, cuyos valores fueron promediados.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados se presentan en el siguiente orden: Homo y copolimerización de polietileno; resultados de las síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio; Preparación de nanocompuestos por polimerización in-situ de etileno.

4.1. Homo y Copolímeros de PE

4.1.1. Síntesis

Como se comentó en secciones anteriores, antes de producir nanocompuestos se sintetizaron copolímeros de polietileno-co-octadeceno, a fin de tener información sobre la matriz que se pretendía usar más tarde. Los resultados de ésta se presentan en la Tabla 4:

Tabla 4: Resultados de la homo y copolimerización de PE

Muestra	Octadeceno alimentado (mol/L)	Actividad Catalítica (Kg mol ⁻¹ bar ⁻¹ hr ⁻¹)	Mw (Kg mol ⁻¹)	Mw/Mn	γ (dL/g)
PE	0	3100 ± 495	346	2,54	2,04
PE-5 OC	0,0625	6020 ± 1840	211	2,13	0,93
PE-10 OC	0,1250	7170 ± 1320	155	1,82	-
PE-15 OC	0,1875	9770 ± 1470	156	1,84	-
PE-20 OC	0,2500	9090 ± 230	128	1,74	-
PE-30 OC	0,3750	11040 ± 860	107	1,61	0,73

En estos resultados se observa que a medida que aumenta la cantidad alimentada de octadeceno el peso molecular disminuye sostenidamente (Ver Figura 27). Esto se explica asumiendo que la razón entre la velocidad de propagación y la velocidad de terminación de cadena disminuye ante la presencia de comonomero, debido a reacciones de término tipo β o de transferencia de monómero.⁽³⁴⁾

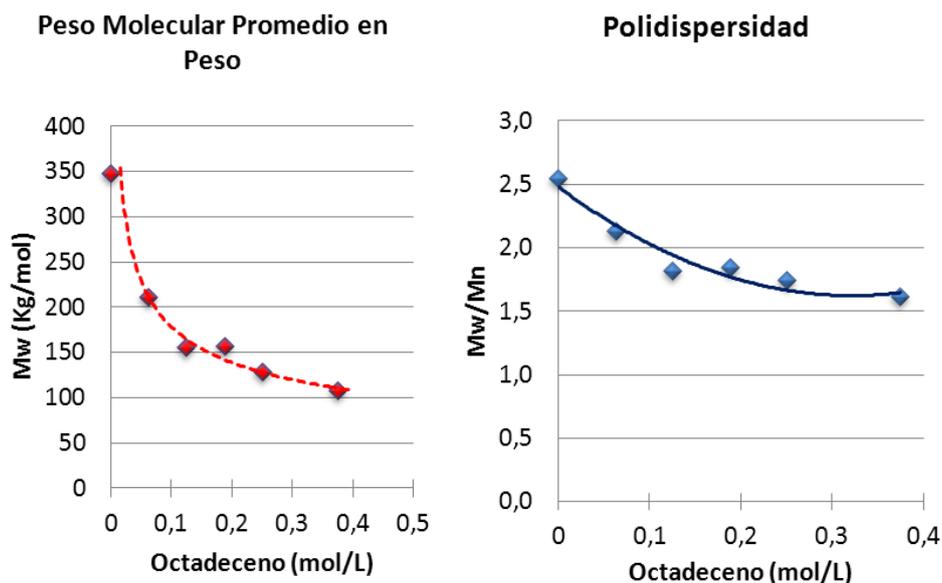


Figura 27: Peso molecular promedio y Polidispersidad de homo y copolímeros

La polidispersidad presentó valores bajos (Figura 27), con tendencia a disminuir a medida que aumentó la incorporación de comonómero. Este fenómeno ya había sido observado para etileno con α -olefinas para otros sistemas catalíticos, aunque no se explica a qué se debe este comportamiento. ⁽³⁵⁾

Un resultado interesante es el aumento en la actividad catalítica. Esta situación ha sido estudiada con bastante interés bajo el nombre de “efecto comonómero”. Se ha encontrado que a bajas incorporaciones de comonómero la actividad aumenta en un cierto rango. Probablemente, la presencia e incorporación de comonómero hace que el monómero sea más soluble en el medio de reacción, haciendo más accesibles los centros catalíticos y por tanto aumentando la tasa de inserción, o bien, directamente activando nuevos sitios debido a una mayor afinidad con el metaloceno ^{(34) (36) (26)}. Otra posible explicación se relaciona con el tamaño del comonómero, el cual provoca una mayor separación de cargas en el par iónico $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCH}_3^+ - \text{C}_{18} - \text{Cl}_2\text{MAO}^-]$, lo que facilita el acceso del etileno al sitio de reacción. Un estudio teórico de Cruz V. et al. (1998) ⁽³⁷⁾ avala este fenómeno mostrando que la inserción de una molécula de etileno después de la incorporación de un comonómero es energéticamente más favorable ⁽²⁷⁾. En el presente estudio se observó el efecto comonómero incluso en la muestra con la mayor cantidad de octadeceno alimentado, con actividades que sobrepasaron los 11000 ($\text{Kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{hr}^{-1}$).

4.1.2. Propiedades Mecánicas

En la Figura 28 se observa la curva de tensión deformación PE, que corresponde al homopolímero. Éste muestra el comportamiento típico de un polímero semicristalino. En el primer tramo de la curva se observa un comportamiento lineal, lo que indica que el esfuerzo y la deformación del polímero presentan una proporcionalidad directa, es decir, siguiendo la ley de Hooke. En esta zona la deformación es pequeña, asociada principalmente a extensión de los enlaces existentes entre los átomos de las moléculas del polímero, o bien al “estiramiento” de cadenas enrolladas sobre sí mismas. En ambos

casos no hay desplazamiento de unas moléculas respecto a las otras. Durante esta etapa se observa una disminución uniforme del área perpendicular al esfuerzo hasta alcanzar el punto de fluencia, donde existe un punto específico de la probeta que disminuye su espesor rápidamente, generando un cuello.

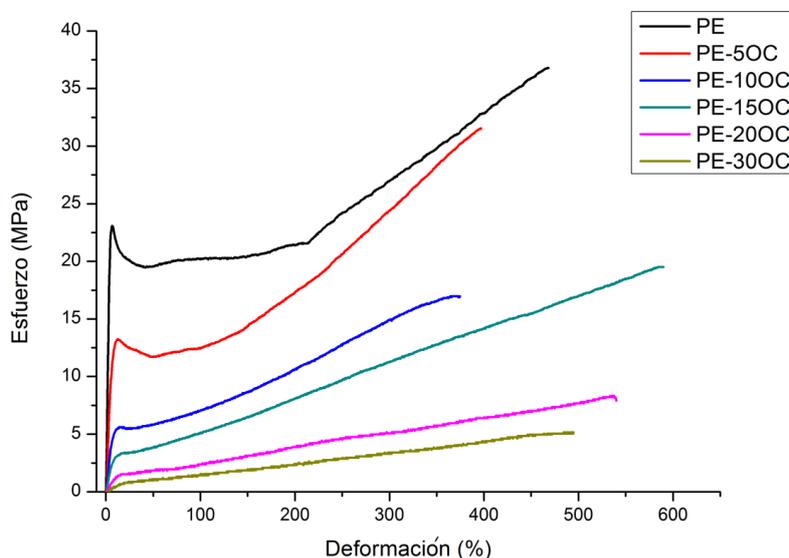


Figura 28: Curvas de Esfuerzo-Deformación de los Copolímeros PE-co-1-octadeceno

El siguiente tramo es una línea casi horizontal, que corresponde a una deformación plástica, prácticamente sin aumento del esfuerzo, asociado al desplazamiento permanente entre distintas moléculas del polímero durante la formación y propagación del cuello en la probeta.

En la etapa final de las curva, cuando el cuello se ha extendido por toda la probeta, ocurre un endurecimiento por deformación y el esfuerzo aumenta hasta que se produce la fractura. Cuando las muestras sobrepasan su punto de estiramiento natural se observa un emblanquecimiento. Esta opacidad es atribuida a la formación de zonas microscópicas de vacío.

En las otras curvas del gráfico se observa una disminución en el esfuerzo de tracción a medida que aumenta el porcentaje de incorporación de comonomero con lo cual disminuye su rigidez. Además, el cuello paulatinamente desaparece, y el proceso de fluencia se vuelve cada vez menos localizado. Esto se ve reflejado en el decaimiento del esfuerzo luego de pasar el límite de fluencia, el cual disminuye hasta hacerse imperceptible en los copolímeros. Lo anterior da cuenta de un cambio en el mecanismo de deformación, de transición dúctil a un comportamiento cuasi-elastomérico, producto de cambios estructurales en el material, como el descenso del grado de cristalinidad del material.

Las principales propiedades mecánicas de homo y copolímeros se presentan en la Tabla 5. En ella se puede observar que el módulo elástico y el límite de fluencia decrecen de manera similar a medida que aumenta la incorporación de comonomero, al mismo tiempo que el material se hace más amorfo. Por su parte, las mayores elongaciones en ruptura se obtienen a mayores incorporaciones de octadeceno.

Tabla 5: Propiedades Mecánicas de copolímeros de PE –octadeceno

Muestra	Módulo Elástico (MPa)	Límite de Fluencia (MPa)	Elongación en Ruptura (%)
PE	536 ± 12	24,2 ± 1,2	460 ± 60
PE-5 OC	253 ± 18	12,4 ± 0,7	400 ± 90
PE-10 OC	92 ± 7	5,4 ± 0,3	480 ± 330
PE-15 OC	48 ± 3	3,6 ± 0,5	640 ± 70
PE-20 OC	18 ± 1	1,3 ± 0,2	620 ± 150
PE-30 OC	11 ± 1	0,7 ± 0,1	510 ± 40

4.1.3. Propiedades Térmicas

En las curvas de fusión presentadas en la Figura 29 se puede observar el descenso tanto en punto de fusión como en la cristalinidad de los polímeros. Para el PE homopolímero el punto de fusión fue de 136°C, el cual disminuyó a 118°C y 21°C con los copolímeros PE-5OC y PE-30OC, respectivamente. El descenso de cristalinidad observado se asocia a la dificultad de las cadenas para reorganizarse producto de las ramificaciones de la cadena principal por la mayor presencia del comonomero, lo cual se confirma con el porcentaje de comonomero de la Tabla 6, el cual ha sido calculado a partir de relaciones entre éste y la T_m , con valores encontrados en la literatura ⁽³⁸⁾.

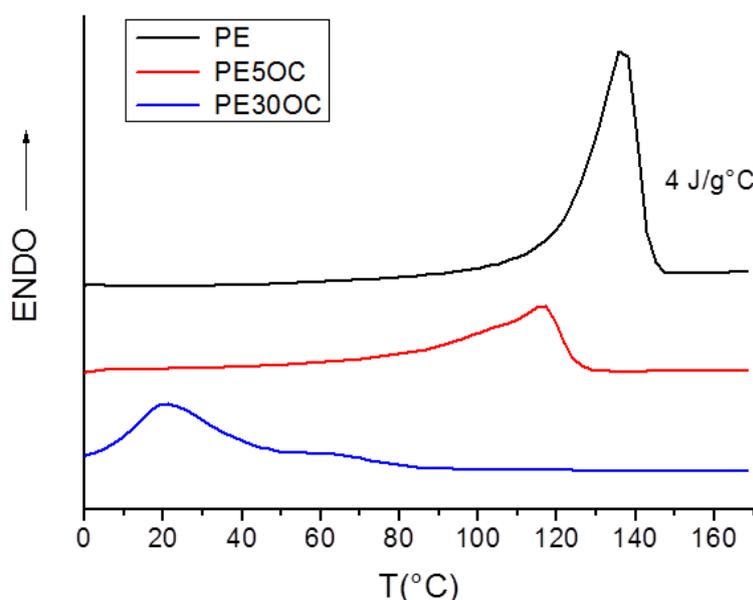
**Figura 29: Curvas DSC del segundo fundido de homopolímeros y copolímeros (20°C/min)**

Tabla 6: Propiedades Térmicas de copolímeros de PE –octadeceno

Morfología Nanopartículas	T_m (°C)	X_c (%)	% comonomero
PE	136	76	0
PE-5OC	118	45	2,9
PE-30OC	21	22	16,1

4.2. Nanopartículas de TiO₂

Antes de producir nanocompuestos se realizó microscopía TEM a las nanoesferas de TiO₂, para validar el proceso de síntesis de nanoesferas. Se pudo verificar que mediante el método de sol-gel detallado anteriormente se consiguen nanopartículas con una forma semiesférica muy definida de alrededor de 10 nm de diámetro todas ellas, como se aprecia en la Figura 30.

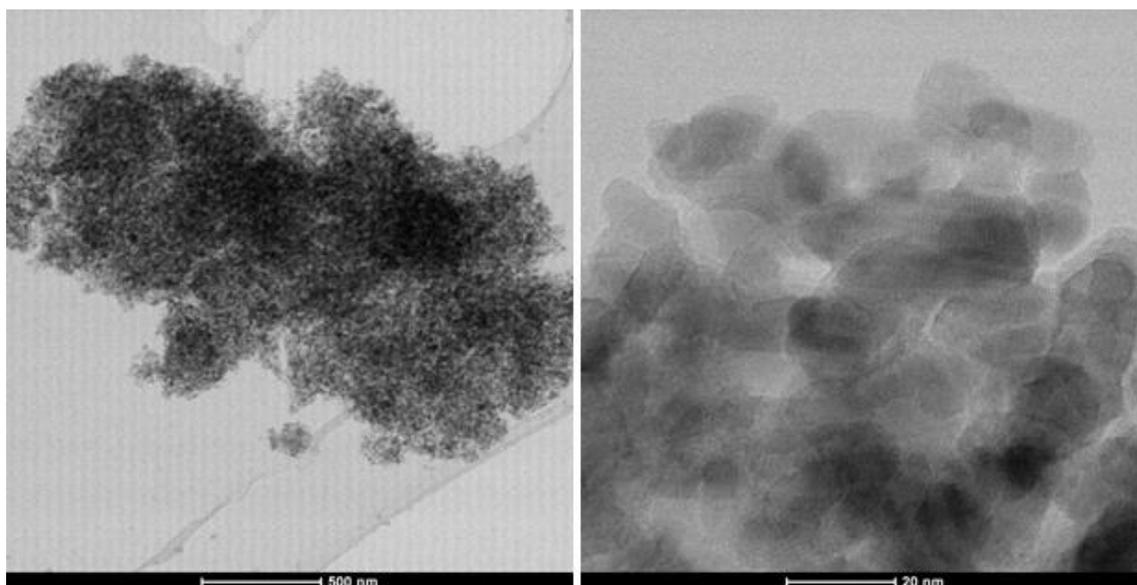


Figura 30: Imágenes TEM de Nanoesferas de TiO₂

Mediante un análisis EDX se confirmó que las nanopartículas correspondían a titanio y oxígeno (Figura 31).

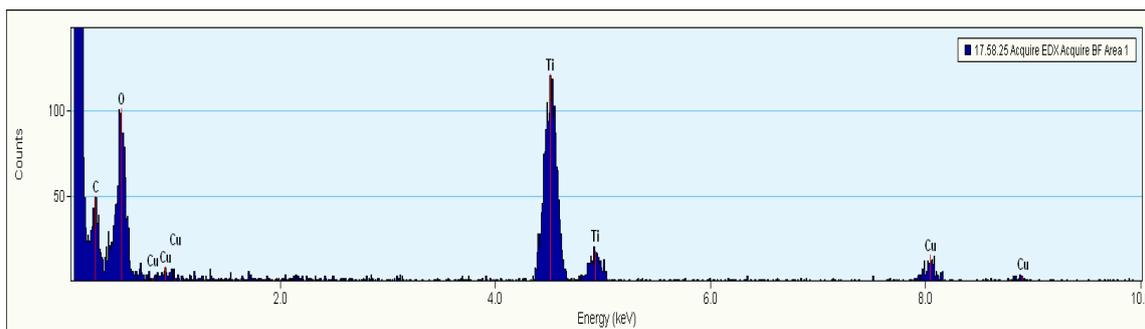


Figura 31: Análisis EDX de Nanoesferas de TiO₂

También se realizó TEM a los nanotubos de TiO₂ (Figura 32). Se pudo observar la morfología característica de este tipo de nanopartículas y la completa ausencia de las nanoesferas a partir de las cuales fueron sintetizadas. En base a las imágenes TEM obtenidas resulta difícil afirmar si corresponden a nanotubos, Nanofibras o láminas. Sin embargo, el mecanismo de la síntesis, parece indicar que se trata a una mezcla entre nanotubos y láminas, ya que inicialmente las nanoesferas son aplanadas para luego envolverse sobre sí mismas, formando los nanotubos.^{(39) (40)}

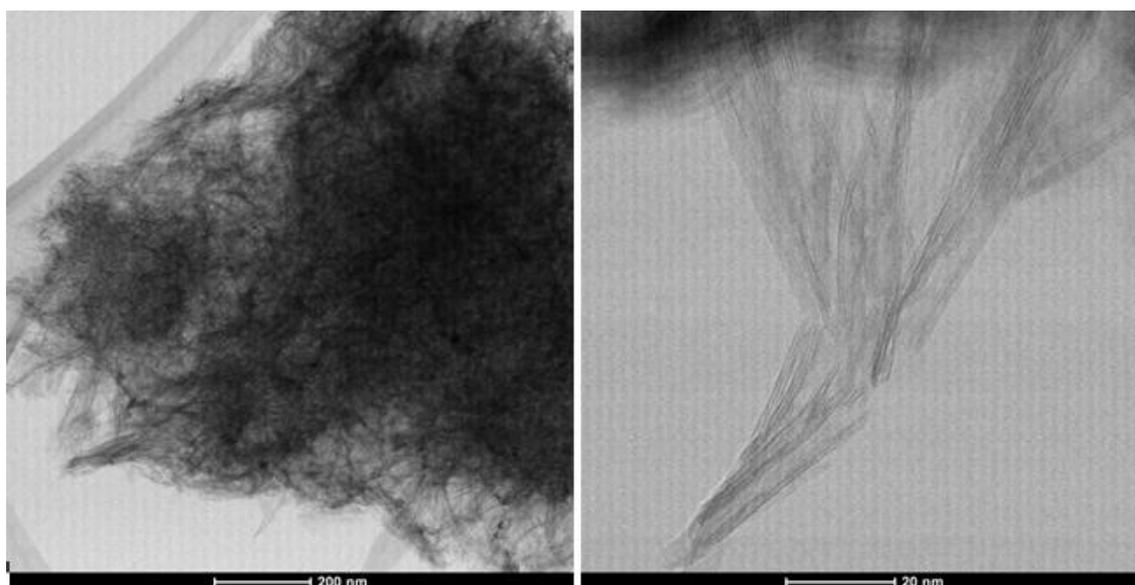


Figura 32: Imágenes TEM de nanotubos de TiO₂

En la figura Figura 33 se observa el resultado de DRX tanto de las nanoesferas como de los nanotubos. Al comparar los peaks más característicos con una señal presente en la base de datos del equipo para la fase anatasa de TiO₂, se comprobó que las señales coinciden en gran medida para ambos casos, siendo casi idéntico en las nanoesferas el . Ejemplo de esto se observa en 25° y en 44°. Las diferencias y el ruido presente en la señal de nanotubos se puede explicar por el tamaño nanométrico de los nanotubos, cuyo espesor no supera los 3 nm, como se pudo observar en las imágenes de TEM. Esto hace que los bordes de los diminutos cristales provoquen interferencia en la señal. Sin embargo, la suma de todos los resultados obtenidos: TEM, EDX, DRX permiten confirmar que se ha sintetizado nanoesferas y nanotubos con fase anatasa.

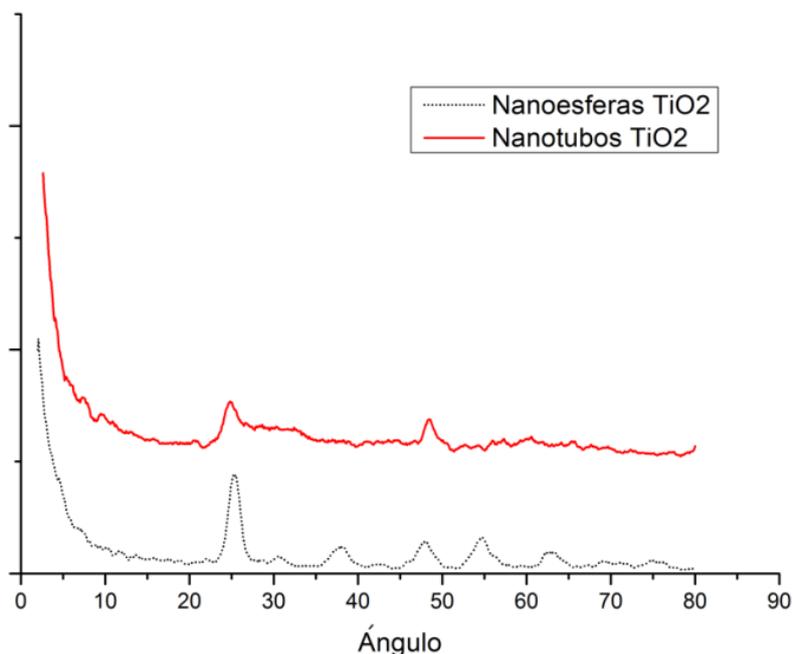


Figura 33: DRX de nanoesferas y nanotubos de TiO₂

4.3. Nanocompuestos

4.3.1. Matriz: PE

Síntesis:

Los resultados de la síntesis de nanocompuestos con matriz de polietileno se presentan en la Tabla 4. Tanto para este nanocompuesto como para los siguientes se alimentó una cantidad de nanopartículas equivalentes al 3% y 5% del peso del homo o copolímero de la sección 3.3.1, según la matriz correspondiente. Es por esto que al variar la actividad de las polimerizaciones en presencia de nanopartículas el resultado es un nanocompuesto con una carga real ligeramente distinta a la carga nominal calculada previa polimerización. Por simplicidad, en adelante las cargas en los nanocompuestos mencionadas corresponderán a las cargas nominales, a menos que se indique lo contrario.

Mientras que no hay cambios visibles en los nanocompuestos con 3% y 5% de nanoesferas en relación al homopolímero, sí se observa un leve aumento en la actividad catalítica al emplear nanoesferas modificadas, lo que se explicaría por el efecto del modificante, el cual actúa como espaciador en las cadenas poliméricas e impide la desactivación del catalizador metaloceno⁽²²⁾. Los nanocompuestos con nanotubos al 5% p/p tuvieron una actividad muy baja. Cabe destacar que los nanocompuestos presentan un nivel importante de cristalinidad entorno al 75%, por lo que se verifica que trata de materiales semi-cristalinos.

Tabla 7: Resultados de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno

Morfología Nanopartículas	Carga de Nanopartículas (g) (% p/p)	Carga de Nanopartículas resultante (% p/p)	Actividad Catalítica ($\text{Kg mol}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{hr}^{-1}$)	$[\eta]$ (dL/g)	M_w^* (Kg mol^{-1})
S/N	N/A	N/A	3100 ± 495	2,04	346
Nanoesferas	0,3 (3%)	2,9 %	3470 ± 980	2,14	358
	0,5 (5%)	5,2 %	3220 ± 45	--	--
Nanoesferas Modificadas	0,3 (5%)	2,6 %	3900 ± 120	2,05	347
	0,5 (5%)	4,0 %	4200 ± 100	--	--
Nanotubos	0,3 (3%)	3,1 %	3280 ± 15	1,85	323
	0,5 (5%)	36,1%	460 ± 150	--	--

* : Determinado a partir de proporcionalidad entre viscosidad intrínseca y peso molecular promedio en los copolímeros estudiados.

Propiedades Mecánicas:

En la Figura 34 se presentan las curvas de esfuerzo deformación para estos nanocompuestos. No se observan cambios significativos en las propiedades mecánicas en relación al PE homopolímero.

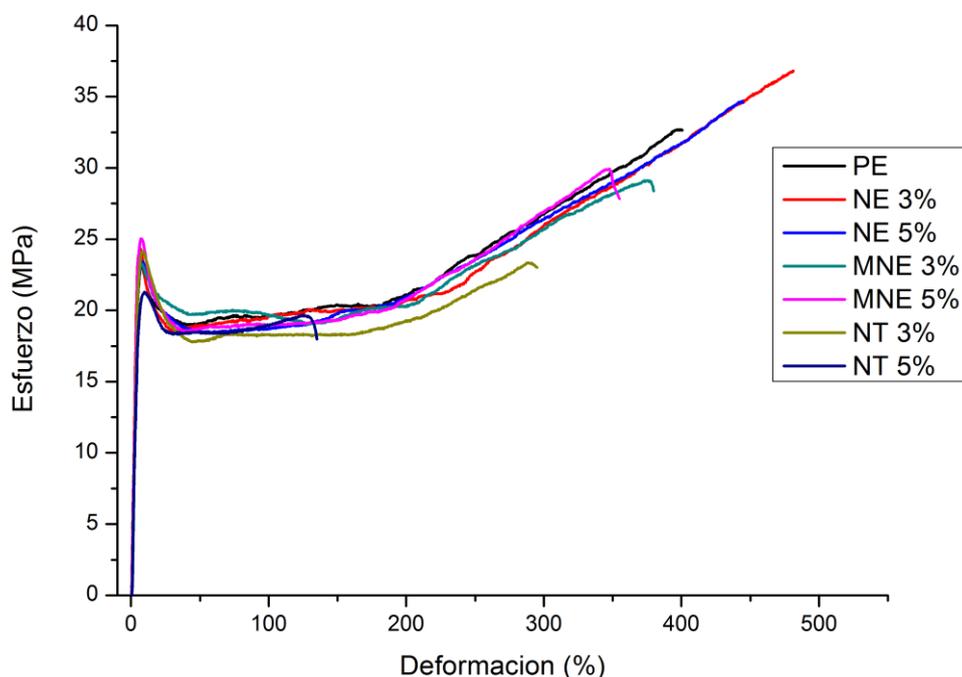


Figura 34: Curvas Esfuerzo-Deformación de Nanocompuestos, Matriz: Polietileno

De igual forma en la Tabla 8 se presentan los resultados de las propiedades mecánicas de los nanocompuestos cuya matriz es PE. No se observan cambios importantes en las propiedades estudiadas. El módulo elástico se mantiene en torno a

los 530 MPa, el límite de fluencia cercano a 24 MPa y la elongación en ruptura alrededor de 400 %.

Tabla 8: Propiedades Mecánicas de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas alimentadas (g) (wt %)	Módulo Elástico (MPa)	Límite de Fluencia (MPa)	Elongación en Ruptura (%)
S/N	N/A	536 ± 12	24,2 ± 1,2	460 ± 40
Nanosferas	0,3 (3%)	554 ± 59	24,2 ± 1,0	410 ± 60
	0,5 (5%)	519 ± 28	24,1 ± 0,7	350 ± 200
Nanosferas Modificadas	0,3 (5%)	530 ± 71	26,3 ± 3,4	390 ± 10
	0,5 (5%)	515 ± 47	24,1 ± 0,7	400 ± 70
Nanotubos	0,3 (3%)	457 ± 26	23,8 ± 0,2	330 ± 80
	0,5 (5%)	401 ± 48	19,5 ± 1,8	14 ± 8

Propiedades Térmicas:

Al igual que en las propiedades mecánicas, no se observan cambios significativos en la temperatura de fusión y cristalinidad debido a la incorporación de nanopartículas, con excepción del nanocompuestos con nanotubos, donde la cristalinidad disminuyó hasta 50%. Por lo tanto los polímeros obtenidos son todos semicristalinos.

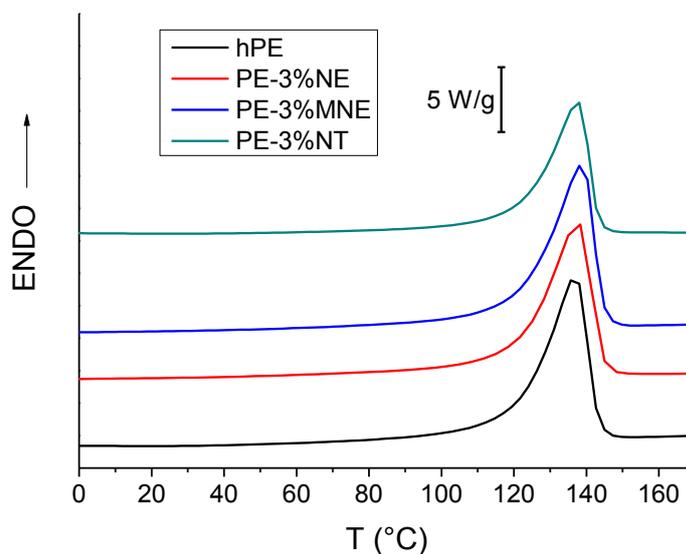


Figura 35: Curvas DSC del segundo fundido de nanocompuestos con matriz PE (20°C/min)

Tabla 9: Propiedades Térmicas de nanocompuestos PE con TiO₂

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas Alimentadas (g) (% p/p)	T _m (°C)	X _c (%)
S/N	N/A	136	69
Nanoesferas	0,3 (3%)	138	70
Nanoesferas Modificadas	0,3 (3%)	138	70
Nanotubos	0,3 (3%)	138	50

4.3.2. Matriz: PE-5 OC**Síntesis:**

En los resultados de la síntesis de nanocompuestos con Matriz de Polietileno-co-1-Octadeceno (0,0625 mol/L) que se presentan en la Tabla 10 se observa un descenso en la actividad para el nanocompuesto con nanotubos, al igual que en para la matriz anterior. A excepción de los compuestos con nanotubos, no se observan cambios significativos en la cristalinidad, en torno a 45%.

Tabla 10: Resultados de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno-co-1-Octadeceno (0,0625 mol/L)

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas Alimentadas (g) (% p/p)	Carga de Nanopartículas resultante (wt %)	Actividad Catalítica (Kg mol ⁻¹ bar ⁻¹ hr ⁻¹)	[η] (dL/g)	M _w * (Kg mol ⁻¹)
S/N	N/A	N/A	6020 ± 1840	0,93	211
Nanoesferas	0,3 (3%)	3,0 %	5370 ± 650	1,35	262
	0,5 (5%)	5,5 %	4820 ± 630	--	--
Nanoesferas Modificadas	0,3 (3%)	3,0 %	5260 ± 1800	1,38	266
	0,5 (5%)	4,4 %	6050 ± 530	--	--
Nanotubos	0,3 (3%)	8,3 %	1918 ± 2026	--	--
	0,5 (5%)	22,8 %	1172 ± 30	--	--

* : Determinado a partir de proporcionalidad entre viscosidad intrínseca y peso molecular promedio en los copolímeros estudiados.

Propiedades Mecánicas:

En las curvas de esfuerzo-deformación para estos nanocompuestos se observa un decaimiento general en comparación al copolímero empleado en la matriz. El resultado esperado habría sido un aumento de las curvas de nanocompuestos, o la menos que mantuvieran su nivel, como en la matriz anterior. Esto se ve más claramente en las propiedades presentadas en la Tabla 11. Se observa que el módulo elástico desciende de 253 MPa originalmente a 173 y 176 MPa para nanoesferas y nanoesferas

modificadas, respectivamente. Sin embargo, en el nanocompuesto con nanoesferas se observa una mejora al aumentar la carga a 5%, superando incluso el módulo del copolímero inicial. Lo mismo se observa con el límite de fluencia.

El nanocompuesto con nanotubos presenta un módulo elástico y límite de fluencia mayores que el resto de nanocompuestos de este grupo, lo cual puede estar asociado a la carga efectiva de nanopartículas de 22,8%, mucho mayor que el resto,

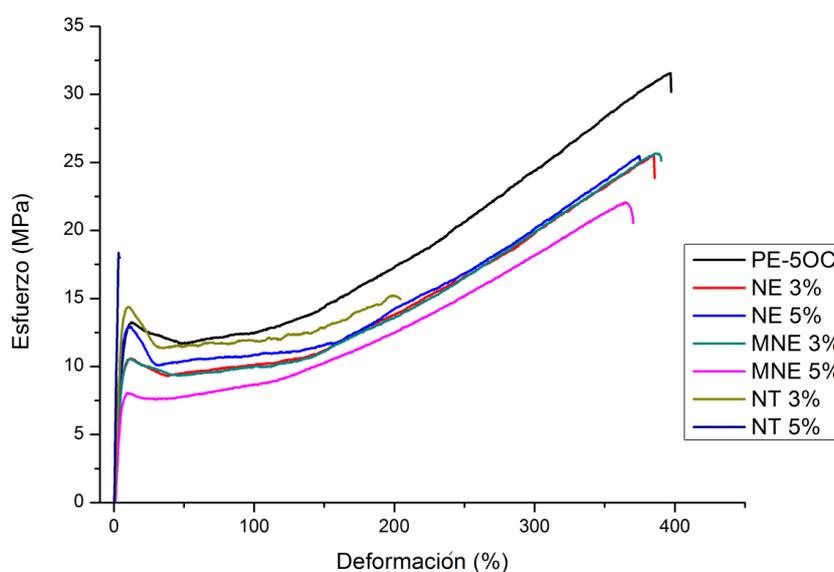


Figura 36: Curvas Esfuerzo-Deformación de Nanocompuestos, Matriz: Polietileno + 0,0625 mol/L Octadeceno

Tabla 11: Propiedades Mecánicas de los nanocompuestos con Matriz de PE-co-1-Octadeceno (0,0625 mol/L)

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas Alimentadas (g) (% p/p)	Módulo Elástico (MPa)	Límite de Fluencia (MPa)	Elongación en Ruptura (%)
S/N	N/A	253 ± 18	12,4 ± 0,7	400 ± 90
Nanoesferas	0,3 (3%)	173 ± 24	10,9 ± 0,2	390 ± 30
	0,5 (5%)	284 ± 9	12,9 ± 0,2	370 ± 10
Nanoesferas Modificadas	0,3 (3%)	176 ± 6	11,2 ± 1,1	360 ± 20
	0,5 (5%)	166 ± 15	8,3 ± 1,0	330 ± 30
Nanotubos	0,3 (3%)	230 ± 56	14,3 ± 0,1	220 ± 120
	0,5 (5%)	586 ± 83	19,2 ± 2,5	4 ± 1

Propiedades Térmicas:

En la Figura 37 se puede observar el aumento en la temperatura T_m para estos nanocompuestos en relación al copolímero, la cual aumentó desde 118°C para PE-5OC

hasta 126°C en presencia de nanotubos. También se observa que la incorporación de comonomero disminuyó hasta 1,8%. Lo anterior da cuenta de polímeros prácticamente amorfos.

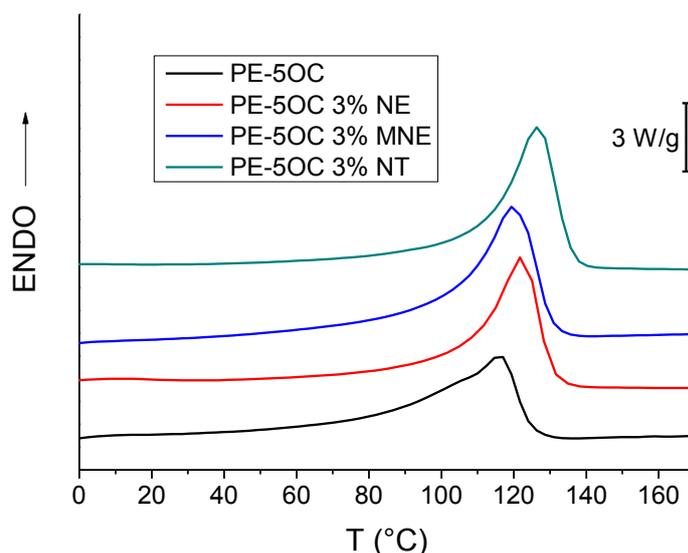


Figura 37: Curvas DSC del segundo fundido de nanocompuestos con matriz PE-5OC (20°C/min)

Tabla 12: Propiedades Térmicas de nanocompuestos PE-5OC con TiO₂

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas Alimentadas (g) (% p/p)	T _m (°C)	X _c (%)	% comonomero
S/N	N/A	118	30	2,8
Nanoesferas	0,3 (3%)	122	32	2,3
Nanoesferas Modificadas	0,3 (3%)	119	36	2,8
Nanotubos	0,3 (3%)	126	37	1,8

4.3.3. Matriz: PE-30 OC

Síntesis:

Los resultados de las polymerizaciones para nanocompuestos con matriz de PE-co-1-Octadeceno (0,375 mol/L) se presentan en la Tabla 13. La actividad catalítica en esta matriz fue la mayor de todas las estudiadas, como era de esperar debido a la alta incorporación de octadeceno. La cristalinidad se encuentra en torno a 27%, lo que da cuenta de un polímero prácticamente amorfo. La excepción es el compuesto con nanotubos, que presenta una cristalinidad de 51%. Sin embargo, debido a la alta temperatura de fusión obtenida mediante DSC, es posible afirmar que la cantidad de comonomero incorporada es muy inferior a la alimentada.

Tabla 13: Resultados de los nanocompuestos con Matriz de Polietileno-co-1-Octadeceno (0,375 mol/L)

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas alimentadas (g) (% p/p)	Carga de Nanopartículas resultante (wt %)	Actividad Catalítica (Kg mol ⁻¹ bar ⁻¹ hr ⁻¹)	[η] (dL/g)	M _w * (Kg mol ⁻¹)
S/N	N/A	N/A	11040 ± 1840	0,73	107
Nanoesferas	0,3 (3%)	3,3	9120 ± 3040	0,63	55
	0,5 (5%)	7,4	6750 ± 4230	--	--
Nanoesferas Modificadas	0,3 (3%)	2,8	10600 ± 54	0,74	112
	0,5 (5%)	4,2	12020 ± 1050	--	--
Nanotubos	0,3 (3%)	13,5	2220 ± 1240	--	--

* : Determinado a partir de proporcionalidad entre viscosidad intrínseca y peso molecular promedio en los copolímeros estudiados.

La actividad catalítica en estas polimerizaciones presentó los valores más altos obtenidos dentro de esta investigación, resultado esperado y atribuible al efecto comonomero mencionado en la sección 4.1.1. Ésta tampoco se vio afectada de manera considerable por la adición de nanopartículas. La alta variabilidad en los cálculos de actividad se debe a la dificultad para controlar eficientemente la temperatura durante la polimerización, por tratarse de las reacciones más exotérmicas realizadas durante esta investigación.

Propiedades Mecánicas:

En la Figura 38 se observa que las propiedades mecánicas mejoran visiblemente con la incorporación de nanoesferas, sean éstas modificadas o no, con respecto al copolímero. En presencia de nanotubos el material se hizo muy rígido; tanto el módulo elástico como el límite de fluencia aumentaron, y la fractura se produjo a muy bajas deformaciones. Sin embargo, la aparente diferencia con respecto a los otros nanocompuestos puede explicarse por el gran porcentaje real de nanopartículas presentes (13,5%) muy distante de la carga prevista, debido a la baja actividad en la polimerización.

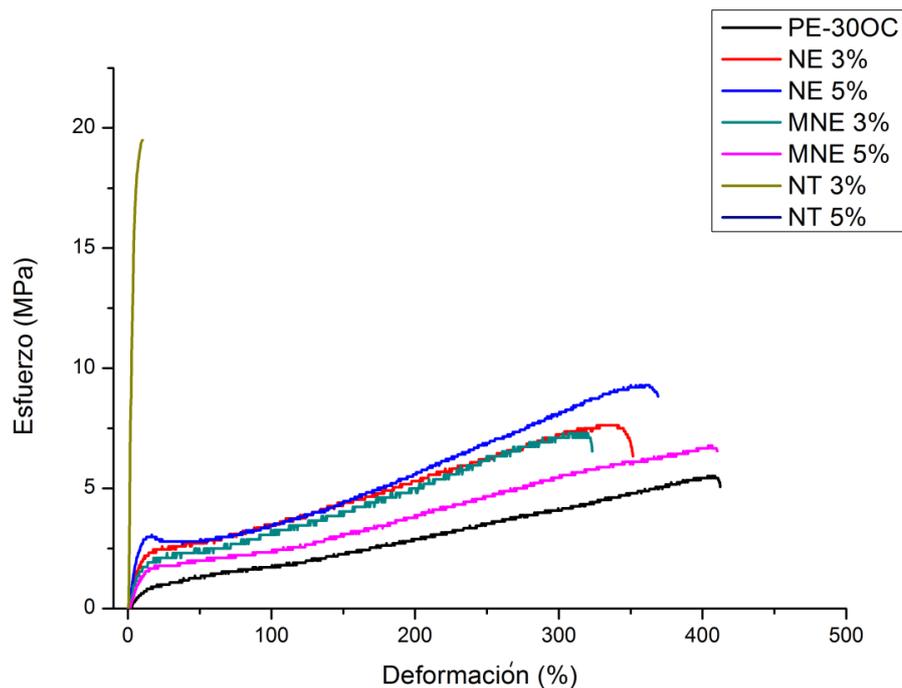


Figura 38: Curvas Esfuerzo-Deformación de Nanocompuestos, Matriz: Polietileno + 0,375 mol/L Octadeceno

En la Tabla 14 se puede observar cuantitativamente la mejora en las propiedades mecánicas. La más llamativa es el módulo elástico, mejorando casi un 400% para una carga de 5% de nanoesferas o nanoesferas modificadas.

La elongación en ruptura disminuyó en comparación al copolímero. Generalmente, la adición de relleno aumenta la probabilidad de aglomeraciones, lo cual genera regiones donde se concentran los esfuerzos y que requieren menor energía para propagar grietas. Durante el ensayo de tracción, el esfuerzo no se puede transferir eficientemente cerca de estos defectos, lo que tiene por consecuencia la fractura⁽⁴¹⁾.

Tabla 14: Propiedades Mecánicas de los nanocompuestos con Matriz de PE-co-1-Octadeceno (0,375 mol/L)

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas alimentadas (g) (% p/p)	Módulo Elástico (MPa)	Límite de Fluencia (MPa)	Elongación en Ruptura (%)
S/N	N/A	11 ± 1	0,7 ± 0,1	510 ± 40
Nanoesferas	0,3 (3%)	25 ± 3	0,7 ± 0,1	710 ± 350
	0,5 (5%)	40 ± 7	1,9 ± 0,7	340 ± 60
Nanoesferas Modificadas	0,3 (3%)	30 ± 4	2,9 ± 0,4	330 ± 30
	0,5 (5%)	42 ± 8	2,5 ± 0,7	390 ± 80
Nanotubos	0,3 (3%)	382 ± 40	19,1 ± 1,5	26 ± 20

Propiedades Térmicas:

En la Figura 39 se puede observar que no hay cambios significativos en los nanocompuestos con NE y MNE con respecto al copolímero original PE-30OC. En ellos, el peak de la temperatura de fusión se encuentra en torno a 20°C, con la presencia de un codo entre 70-80°C. Es posible que este peak sea tan notorio por la alta presencia de octadeceno (sobre 16 % mol), cuyo punto de fusión es de 18,5°C, mientras que el codo observado corresponda al punto de fusión del nanocompuesto. Para la curva de PE-30OC NT, debido a la ínfima incorporación de octadeceno (ver Tabla 15) este peak es invisible en la escala utilizada y, en cambio, aparece muy marcado el peak en torno a 135°C, característico del homo PE.

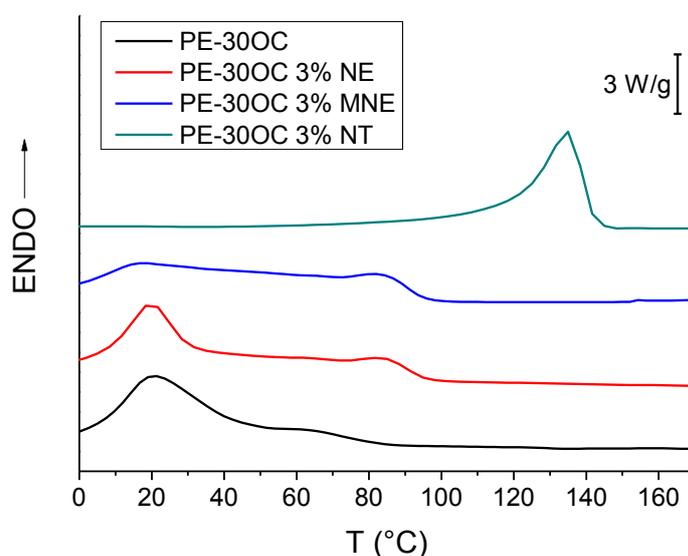


Figura 39: Curvas DSC del segundo fundido de nanocompuestos con matriz PE-30OC (20°C/min)

Tabla 15: Propiedades Térmicas de nanocompuestos PE-30OC con TiO₂

Morfología Nanopartículas	Nanopartículas Alimentadas (g) (% p/p)	T _m (°C)	X _c (%)	% comonomero
S/N	N/A	21	26	16,2
Nanoesferas	0,3 (3%)	20	12	16,3
Nanoesferas Modificadas	0,3 (3%)	18	29	16,6
Nanotubos	0,3 (3%)	135	44	0,6

4.3.4. Comparación de las propiedades mecánicas con Halpin-Tsai

Se realizó la estimación del módulo elástico para los nanocompuestos reforzados con nanoesferas y nanotubos de TiO_2 mediante el método Halpin-Tsai descrito en secciones anteriores. Se utilizó como parámetros valores obtenidos de la literatura y también los resultados obtenidos en este trabajo: $E_p = 282,76$ [GPa] , $f_p=0,007$ (3% carga), $f_p=0,012$ (5% carga), $s = 66,7$ (nanotubos), $s = 1$ (nanoesferas).

En la Figura 40 se presenta el gráfico comparativo entre los resultados experimentales y el método Halpin-Tsai. Para el caso de nanotubos se observa que a medida que la matriz polimérica disminuye su rigidez por la mayor cantidad de ramificaciones (en este estudio, mediante mayor incorporación de octadeceno), el aumento en la tasa E_{11}/E_m se hace más evidente. Para nanoesferas, en cambio, los cambios estimados por este método no son significativos.

Al comparar estas estimaciones con los resultados experimentales se puede notar que la tendencia general es correcta. Hay un efecto en la tasa E_{11}/E_m con el aumento de la razón E_p/E_m que es más notorio en el caso de nanotubos. Sin embargo, también se observa un aumento considerable en esta razón en presencia de nanoesferas. Por lo tanto, se deduce que existen otros factores en las muestras en estudio que producen cambios en la respuesta mecánica del material que el modelo no considera.

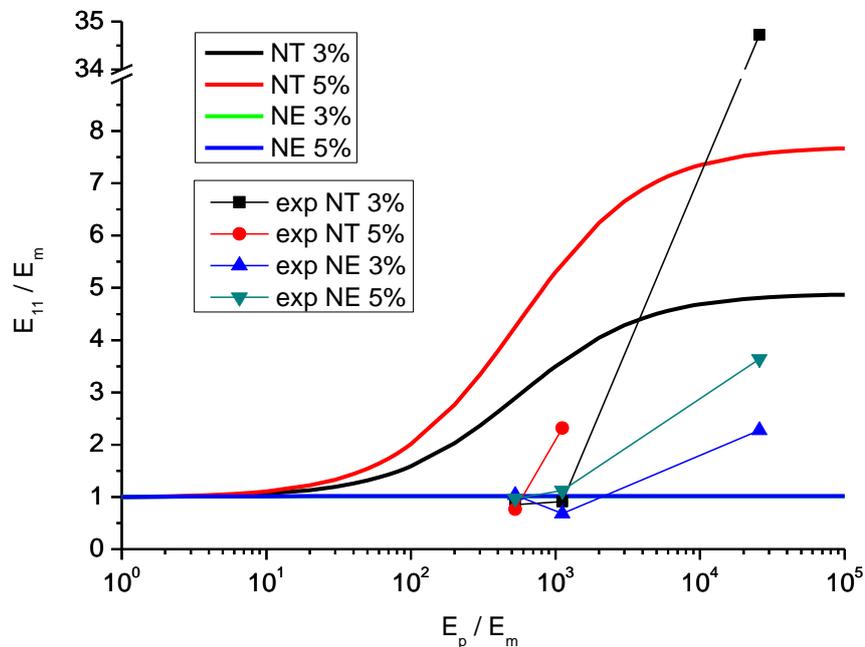


Figura 40: Comparación Módulo Elástico entre valores experimentales y las estimaciones del método Halpin-Tsai

4.4. Esferulitas

Para estudiar la presencia de esferulitas en los homo y copolímeros sintetizados se observaron muestras de los mismos en un microscopio óptico en presencia de luz polarizada. Para ello se fundió cada muestra 30°C por sobre su punto de fusión. Luego de unos minutos de estabilización se disminuyó la temperatura hasta una temperatura cercana a la cristalización, a fin de favorecer el crecimiento de cristales por sobre la nucleación y se mantuvo esta temperatura por un tiempo prolongado. Los resultados se observan en la Figura 41.

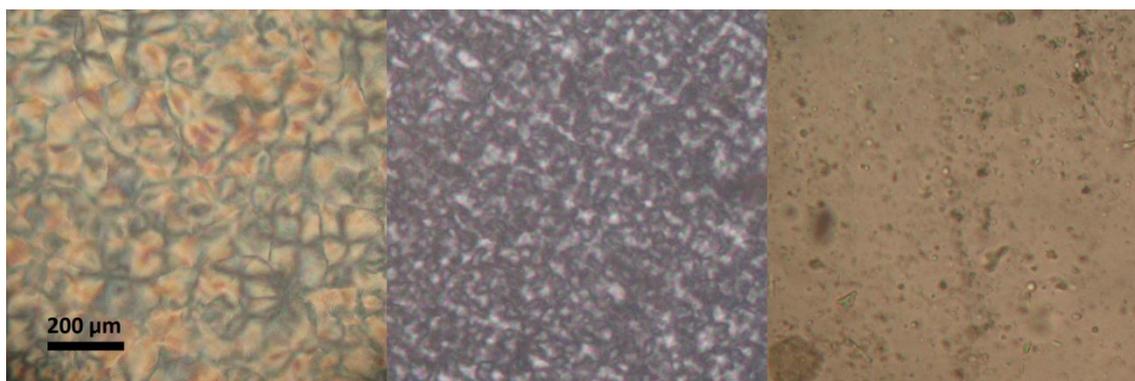


Figura 41: Microscopía óptica de homo y copolímeros. De izquierda a derecha: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.

La primera imagen corresponde al homopolímero. En ella se puede verificar la formación de esferulitas y la aparición de la cruz de malta característica de este polímero. Los tamaños de estas esferulitas son del orden de $100\ \mu\text{m}$. En la imagen central, correspondiente al copolímero con $0,0625\ \text{mol/L}$ de octadeceno alimentado no se pueden apreciar con la misma claridad las esferulitas debido a que se trata de un copolímero con cristalinidad menor. La imagen de la derecha pertenece al copolímero con $0,375\ \text{mol/L}$ de octadeceno. En esta imagen no se observan esferulitas, pues se trata del copolímero más amorfo de los tres presentados en la figura, sino que se observa una sola fase homogénea, con la presencia de algunos puntos atribuibles a burbujas o impurezas en la muestra.

En la Figura 42 se presentan las imágenes de microscopía de los nanocompuestos con un 3% de nanoesferas, para las matrices orgánicas antes mencionadas. En la matriz de homo PE se observa una disminución considerable en el tamaño de las esferulitas, con tamaños del orden de los $10\ \mu\text{m}$. Este fenómeno se explica por la presencia de nanoesferas, ya que éstas actúan como nuevos centros de nucleación de esferulitas y por tanto, al aumentar la densidad de esferulitas, disminuye el espacio disponible para su crecimiento antes de encontrarse con otra esferulita, teniendo como consecuencia el menor tamaño observado. De la misma manera, en la imagen de la matriz con $0,0625\ \text{mol/L}$ de octadeceno alimentado, se observa una disminución del tamaño de esferulitas. Sin embargo su apariencia y forma conserva la semejanza con la imagen central de la Figura 41. Para la matriz con $0,375\ \text{mol/L}$ de octadeceno, no se observan grandes diferencias, más que un aumento en las zonas oscuras, atribuibles a aglomeraciones de nanoesferas.

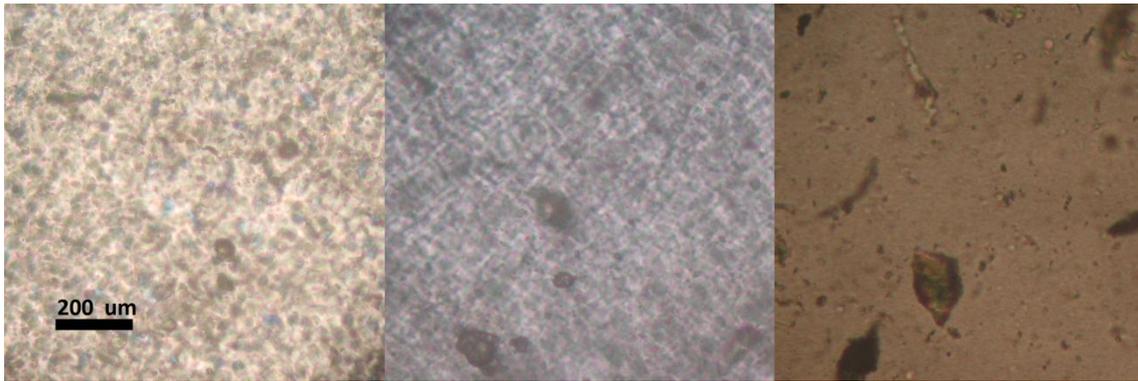


Figura 42: Microscopía óptica de nanocompuestos con 3% de nanoesferas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.

La Figura 43 corresponde a nanocompuestos con 3% de nanoesferas modificadas. Con excepción de la matriz de homo PE, se puede observar el mismo resultado que para las nanoesferas antes de la modificación, pero en este caso el efecto está acentuado, es decir, las esferulitas en la matriz con baja incorporación de octadeceno son incluso más pequeñas que en el caso anterior. Por su parte, en la matriz con la alta incorporación de octadeceno se observan muy pocas zonas oscuras. Este resultado permite concluir que la modificación de nanoesferas es un método eficaz para facilitar tanto la incorporación como la dispersión de nanopartículas en la matriz, al mismo tiempo que permite una mejor dispersión de éstas. El resultado es una mayor área interfacial orgánica-inorgánica y un aumento de los centros de nucleación.

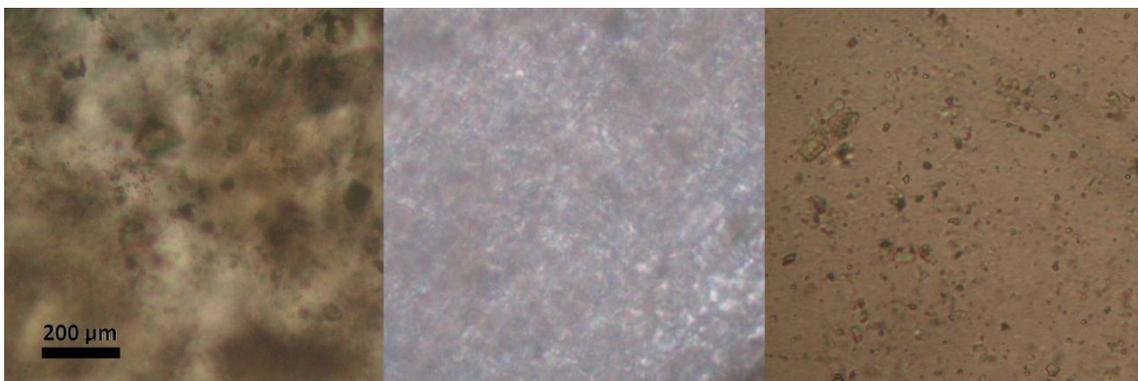


Figura 43 Microscopía óptica de nanocompuestos con 3% de nanoesferas modificadas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.

En la Figura 44 se presentan imágenes de microscopía de los nanocompuestos con un 3% de nanotubos. En ninguna de las tres matrices se observan esferulitas de manera clara, tal vez la excepción es la imagen de la matriz con 0,375 mol/L de octadeceno, donde se la luz que atraviesa la muestra refracta distintos colores, tal como sucede en presencia de esferulitas. Sin embargo, estas esferulitas son demasiado pequeñas para ser identificadas en la imagen. No resulta extraño que en esta muestra, la

de mayor alimentación de octadeceno, presente esferulitas y las muestras análogas, de igual matriz pero con otras nanopartículas, no lo hagan. La explicación se encuentra en los resultados de la preparación de este nanocompuesto, en los cuales se puede observar que por algún motivo la incorporación efectiva de octadeceno en la matriz está muy por debajo del volumen de octadeceno alimentado, lo que queda reflejado en una mejora del 10% en la cristalinidad con respecto al nanocompuesto con la misma matriz, pero con relleno de nanoesferas. Sin embargo, de acuerdo a lo planteado, se esperaría que la imagen de la izquierda, correspondiente a la matriz de homo PE, fuera muy similar a la última.

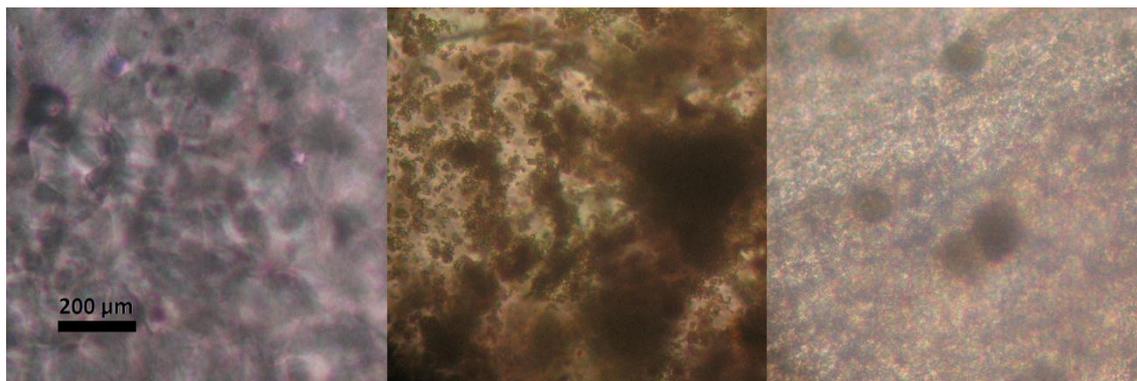


Figura 44 Microscopía óptica de nanocompuestos con 3% de nanotubos. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.

Para los nanocompuestos con un 5% de carga no se observó esferulitas en ningún caso. Sin embargo, se puede observar una mejora en la dispersión de nanopartículas modificadas por sobre los otros tipos estudiados, reflejada en imágenes que presentan una fase más homogénea y con cúmulos oscuros de menor tamaño. Las imágenes de microscopía están disponibles en los anexos.

5. CONCLUSIONES

Homo y copolímeros de Polietileno

Si bien los homo y copolímeros ya habían sido estudiados en la literatura, en este trabajo se pudo verificar lo siguiente:

- La presencia de octadeceno favorece reacciones de transferencia de cadena, provocando una disminución en el peso molecular de los copolímeros.
- La actividad catalítica se vio notoriamente influenciada por la incorporación de octadeceno, de acuerdo lo previsto por el efecto comonomero. La mayor actividad se consiguió con la alimentación de

0,375 mol/L de octadeceno, alcanzando valores en torno a $11000 \text{ Kg mol}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ hr}^{-1}$.

- El aumento del contenido de comonomero induce una disminución de la cristalinidad y rigidez, por lo tanto el módulo elástico, y del esfuerzo de fluencia en el copolímero también disminuyen.
- El mecanismo de deformación varía de deformación en frío a una deformación homogénea, con un comportamiento cuasi-elastomérico, al aumentar la incorporación de comonomero.

Nanocompuestos

- Se observó el efecto comonomero, pero no se observan cambios en la actividad catalítica con la adición de nanoesferas y nanoesferas modificadas de TiO_2 . Con nanotubos, la actividad disminuye drásticamente al aumentar la alimentación de octadeceno.
- La morfología de las nanopartículas influye en las propiedades mecánicas y, en menor medida, en las propiedades térmicas de los nanocompuestos obtenidos, siendo el efecto mayor a medida que aumenta la incorporación de octadeceno. De los tipos de partículas estudiadas, los nanotubos alteraron en mayor medida las propiedades de los copolímeros.
- Para la matriz de homo PE, no se observa un efecto del tipo ni cantidad de nanopartículas incorporadas en las propiedades mecánicas y térmicas estudiadas. Por lo tanto, la adición de nanopartículas de dióxido de titanio es una buena forma de añadir propiedades antibacterianas al material, sin alterar de manera considerable sus propiedades mecánicas.
- Existe una disminución de las propiedades mecánicas para los nanocompuestos con matriz de 0,0625 mol/L de octadeceno alimentado, resultado distinto al esperado por la incorporación de nanopartículas con alto módulo elástico.
- En la matriz con 0,375 mol/L de octadeceno alimentado se consiguió aumentar tanto el módulo elástico como el límite de fluencia mediante la incorporación de nanopartículas de TiO_2 . Se trata del material más amorfo de los estudiados, con una temperatura de fusión baja y altos porcentajes de incorporación de octadeceno.

Esferulitas

- La incorporación de octadeceno en el polietileno dificulta la formación de esferulitas, asociada a la disminución de la cristalinidad en los

copolímeros. En efecto, para la alimentación de 0,375 mol/L de octadeceno no se observaron esferulitas.

- La incorporación de nanopartículas modificó el proceso de cristalización del polímero, por la generación de nuevos centros de nucleación que se traducen en esferulitas de mucho menor tamaño.
- El uso de nanoesferas modificadas presentó la mejor dispersión entre los distintos tipos de nanopartículas utilizados en este trabajo.

“Conocidas las principales propiedades mecánicas y térmicas de estos nanocompuestos el siguiente paso en la investigación de este nuevo material consiste en comprobar sus propiedades bactericidas y estudiar su permeabilidad frente a gases”

6. REFERENCIAS

- 1. Coates, G. W. 4, 2000, Chem. Rev, Vol. 100, pp. 1223-1252.
- 2. Liua Y., Yang F., Yang X. 114, 2008, Microporous and Mesoporous Materials, pp. 431-439.
- 3. Pan, L., Liu, Y., Zhang, K., Bo, S., Li, Y. 2006, Polymer, Vol. 47, pp. 1465–1472.
- 4. Bubeck, R. A. 2002, Materials Science and Engineering, , Vol. 39, pp. 1–28.
- 5. Shan, C. L. P., Soares, J. B. P., Penlidis, A. Shan, C. L. P., Soares, J. B. P., Penlidis, A. Polymer, 2002, vol. 43, p. 767-773. 2002, Polymer, Vol. 43, pp. 767-773.
- 6. Starck, P., Löfgren, B. 2002, European Polymer Journal, Vol. 38, pp. 97-107.
- 7. Starck, P., Rajanen, K., Löfgren, B. 2003, Thermochemica Acta, Vol. 395, pp. 169–181.
- 8. Mano, E. B., Mendes, L. C. Introdução a Polímeros. 2ª ed. s.l. : Edgard.
- 9. UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO. "Polímeros en Estado Sólido". [En línea] [Citado el: 20 de 02 de 2012.] <http://www.ehu.es/macromoleculas/>.
- 10. Billmeyer, FW. Ciencia de los Polímeros. s.l. : Reverté, 1975.
- 11. Brydson, J. A. Plastics Materials. 7ª . s.l. : Butterworth-Heinemann, 1999.
- 12. Chum P., Swogger K. 2008, Progress in Polymer Science, Vol. 33, pp. 797-819.
- 13. Delgado, Katherine. "Estudio de la Polimerización de Etileno en Sistemas Homogéneos y Heterogéneos". Memoria para optar al Título de Ingeniero Civil Químico. 2007. Universidad de Chile.
- 14. Velilla, Teresa. "Estudio de la Polimerización de Etileno y Polipropileno en Sistemas Homogéneos y Heterogéneos: Correlación Estado del Catalizador - Propiedades de los Polímeros Formados". Trabajo de Tesis para optar al Grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, mención Ingeniería Química. 2007. Universidad de Chile.
- 15. Benavente R., Pérez E., Yazdani M., Quijada R. 2002, Polymer, Vol. 43, pp. 6821-6828.
- 16. Cecchin G., Morini G., Piemontesi F. Ziegler-Natta Catalysts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2003.
- 17. Coville N., Möhring P. 1994, Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 479, pp. 1-29.
- 18. Zurek, E., Ziegler T. 2004, T. Prog. Polym, Sci., Vol. 29, pp. 107-148.
- 19. W., Kaminsky. 2004, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 42, pp. 3911-3921.

- 20. Galli P., Vecellio G. 2004, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, págs. 396-415.
- 21. Valle, Marcela. "Estudio de la copolimerización de etileno con alfa-olefinas". Tesis para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Santiago : s.n., 2003.
- 22. Zapata, Paula. "Polimerización in situ de Polietileno y Polipropileno usando nanopartículas de silicato. Evaluación de Las propiedades del nanocomposito final". Tesis para optar al grado de Doctora en Química. Santiago : s.n., 2009.
- 23. H., Palza. 2010, *Molecular Materials and Engineerinf*, Vol. 295, págs. 492-501.
- 24. M., Van Es. "Polymer-Clay nanocomposites-the importance of particle dimensions". PhD Thesis. Delft : s.n., 2001.
- 25. Kim K., Kim H.. 2002, *Journal of sol-gel science and technology*, Vol. 25, pp. 183-189.
- 26. Quijada R., Rabagliati F., Galland G., 1999, *Macromol. Chem. Phys*, Vol. 200, pp. 1306-1310.
- 27. Quijada R., Guevara J, Yazdani-Pedram M., Galland G. 4, *Polymer Bulletin*, Vol. 49, pp. 273-280.
- 28. Kaminsky w., Piel C., Scharlach K. 1, 2005, *Macromolecular Symposia*, Vol. 226, pp. 25-34.
- 29. Cerrada M., Serrano C., Senachez-Chavez M. 2009, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, pp. 1630–1634.
- 30. Kubacka A., Ferrer M., Cerrada M. 2009, *Applied Catalysis B: Environmental* , Vol. 89 , pp. 441–447.
- 31. Cerrada M., Serrano, Sanchez-Chávez M. 18, 2008, *Advanced Functional Materials*, pp. 1949–1960.
- 32. Owpradit W., Mekasuwandumrong O., Panpranot J., 4, 2011, *Polymer Bulletin*, Vol. 66, pp. 479-490.
- 33. K., Soga. 1989, *Makromol. Chem.*, Vol. 190, p. 995.
- 34. Quijada R., Guevara J., Rojas R., Rabagliati F. 3, 2000, *Chinese Journal of Polymer Science*, Vol. 18, pp. 249-254.
- 35. Quijada R., Barrera G., Mauler R. 1996, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 197, pp. 3091-3098.
- 36. Koivumäki J., Seppälä J. 21, 1993, *Macromolecules*, Vol. 26, pp. 5535-5538.
- 37. Cruz V., Muñoz-Escalona A. Martínez-Salazar J. 7, 1998, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 36, pp. 1156-1167.
- 38. Bensason S., Minick J., Moet A. 1996, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 34, págs. 1301-1315 .
- 39. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. 1998, *Langmuir*, Vol. 14, pp. 3160-3163.
- 40. Yuan Z., Su B. 2004, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 241, pp. 173-183.
- 41. Metin D., Tihminlioglu D., Balkose D., Ulku S. 2004, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, Vol. 35, págs. 23-32.
- 42. W., Kaminsky. 3911-3921, 2004, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42.
- 43. Kissin Y., Mink R., Nowlin T. 1999, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, pp. 4255–4272 .
- 44. Pérez E., Benavente R., Quijada R. 2000, *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics*, Vol. 38, pp. 1440-1448.

7. ANEXOS

ANEXO A

Módulo Elástico

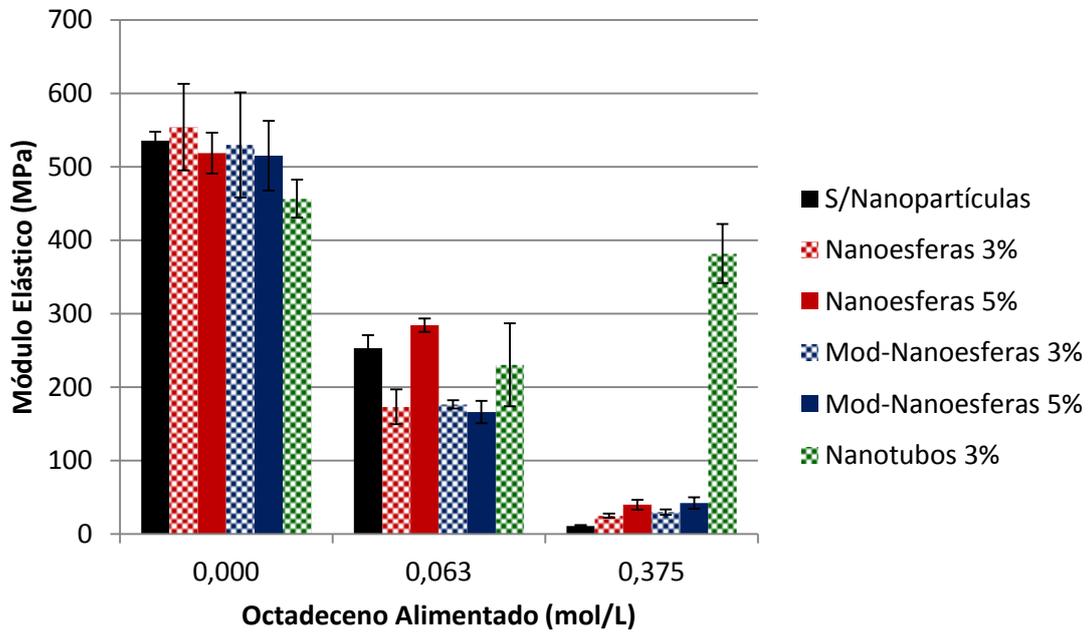


Figura 45: Comparación del Módulo elástico para los distintos nanocompuestos sintetizados

Límite de Fluencia

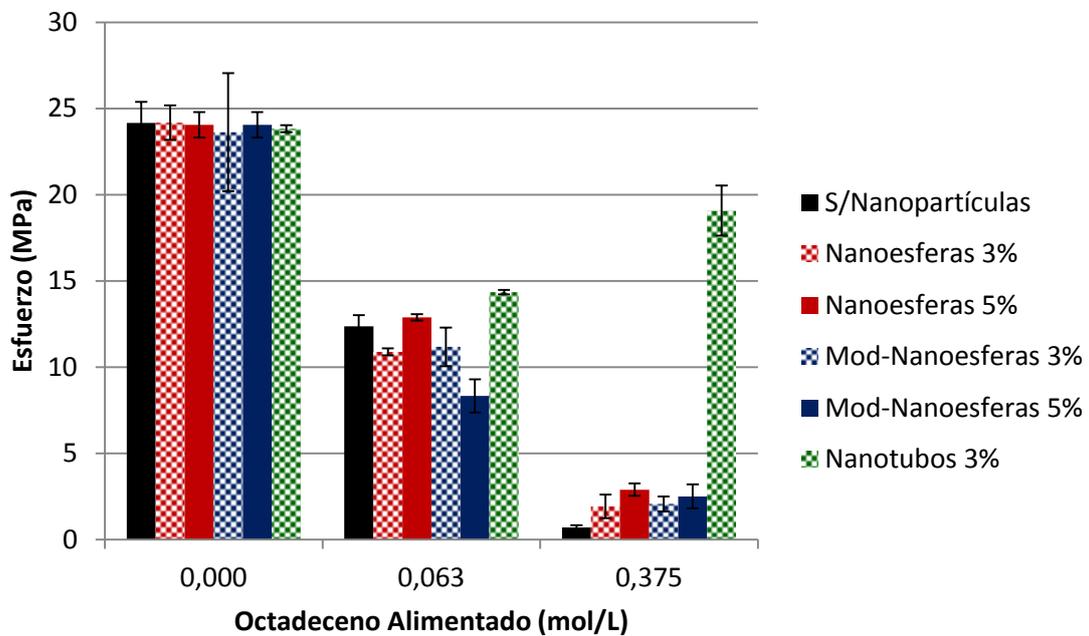


Figura 46: Comparación del Límite de Fluencia para los distintos nanocompuestos sintetizados

ANEXO B

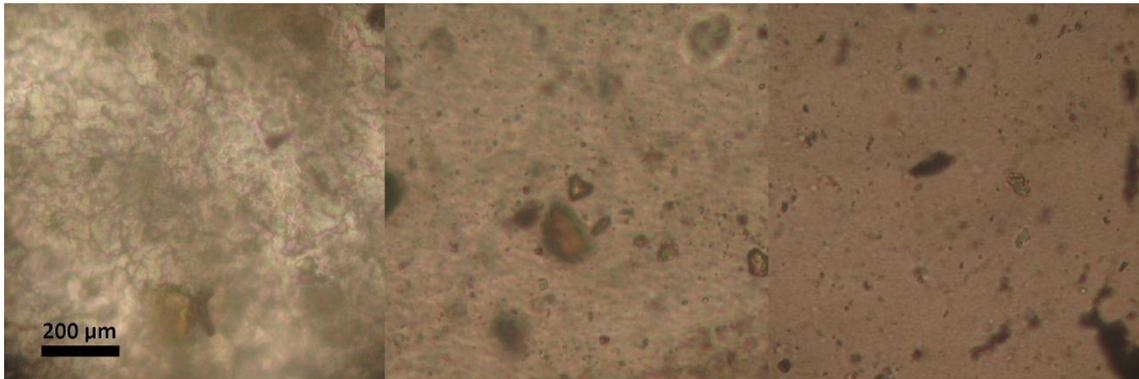


Figura 47: Microscopía óptica de nanocompuestos con 5% de nanoesferas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.

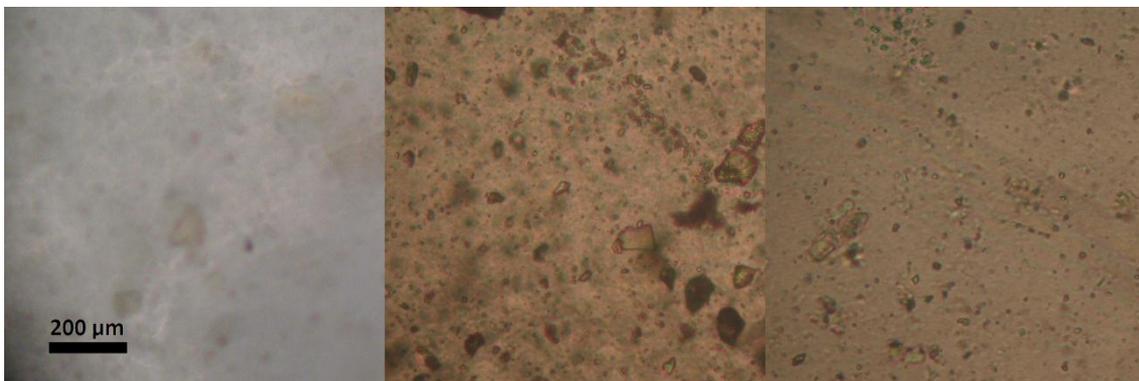


Figura 48: Microscopía óptica de nanocompuestos con 5% de nanoesferas modificadas. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.

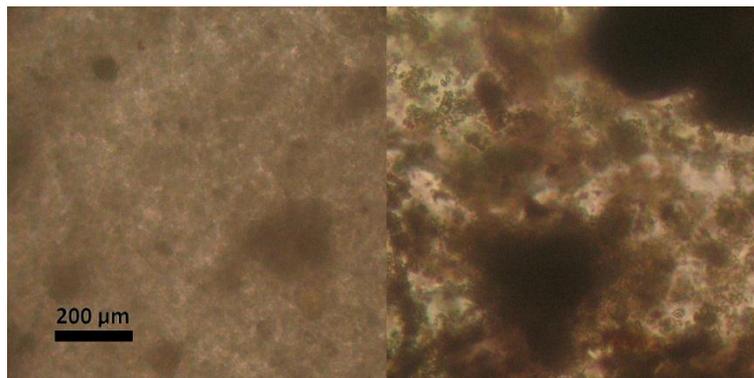


Figura 49: Microscopía óptica de nanocompuestos con 5% de nanotubos. De izquierda a derecha, las matrices orgánicas son: homo PE, PE con 0,0625 mol/L octadeceno, PE con 0,375 mol/L octadeceno.