

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS



Programa de Doctorado en Química

**Nanocompuestos basados en homo- y copolímeros de
polipropileno con grafeno y sílice, obtenidos por polimerización
in situ, mezcla en estado fundido o uso de catalizadores
soportados**

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado académico de
Doctor en Química

Por:

Darío Maximiliano González Alarcón

Directores de Tesis: Dr. Raúl Quijada, Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

Santiago, Chile

Octubre 2015

*Esta tesis está dedicada a quienes siempre están ahí
con su amor y compañía. Gracias por todo
a mis a mis padres, hermanos y Loreto.*

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres, Andrea y Maximiliano, por su apoyo incondicional, no tan solo en este sueño de ser doctor en química, sino por su amor y confianza durante todas las etapas de mi vida. Junto a ellos, mis hermanos Bruno, Consuelo, Vicente y mi siempre pequeña Amanda, por su compañía y alegría que me otorgaron durante esta etapa y siempre, desde que los vi nacer y crecer.

A mi Director de Tesis Dr. Raúl Quijada, por confiar en mí y ser parte fundamental en mi formación como científico, ha sido una gran motivación trabajar junto a él y pertenecer a su grupo de investigación. Por todo el tiempo dedicado y compartido, muchas gracias.

A mi director de Tesis Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram, le agradezco por su ayuda, consejos y conocimientos compartidos en esta etapa, su excelente disposición cada vez que lo necesité, significó siempre resolver un problema.

De manera muy especial quiero agradecer a mi bella Loreto, por su incondicional amor, compañía y comprensión. Todo lo que he conseguido ha sido junto a ti y espero sigamos viviendo infinitas alegrías. Gracias también a su hermosa familia, quienes me han hecho sentir siempre uno más de la familia, estando yo lejos de la mía.

A todos mis compañeros y amigos del Laboratorio de Polímeros, Cristhian, Omar, Moisés, Made, Juanrra, Jorge, René, Ariel, Moisés Godoy, Rodrigo y Patricio. Gracias por los buenos momentos y tiempo compartido, sin duda hicieron que este camino fuese mucho más entretenido. En especial quiero agradecer a Juanito Benavides, sin su ayuda y excelente trabajo esta tesis no hubiese sido posible.

Agradezco a la profesora Griselda Galland y mi amigo Marcéo Milani, de la UFRGS, Porto Alegre, Brasil. Por toda su ayuda y excelente recibimiento en su laboratorio.

A la profesora Rosario Benavente y Alberto García, por su colaboración y ayuda durante mi estadía en el CSIC, Madrid, España. Ya que permitieron que esta tesis finalizara con todos los objetivos cumplidos.

A mis compañeros de Doctorado, Héctor, Marcela, Pablo, Christopher, Pato, Claudio Braulio, Silvana, Valentina, Romina y el resto de la generación que ingresó el 2011. Gracias por los buenos momentos, tanto de estudio en un comienzo, de asados y juntas al final.

Gracias a todos quienes durante esta etapa me acompañaron, me incentivaron a seguir e hicieron de este tiempo, una etapa maravillosa de mi vida.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1.1 Poliolefinas.....	1
1.1.2 Polipropileno.....	2
1.1.3 Catalizadores para polimerización de olefinas.....	4
1.1.3.1 Catalizadores Ziegler-Natta.....	4
1.1.3.1.1 Mecanismo de polimerización Ziegler-Natta.....	5
1.1.3.1.2 Evolución de los catalizadores Ziegler-Natta.....	8
1.1.3.2 Catalizadores metalocénicos.....	10
1.1.3.2.1 Mecanismo de polimerización vía catálisis metalocénica.....	12
1.1.4 Cristalinidad de PP isotáctico.....	17
1.1.5 Copolímeros.....	20
1.1.5.1 Copolímeros de alfa olefinas vía catalizadores metalocénicos.....	20
1.1.6 Compósitos y nanocompósitos.....	22

1.1.6.1	Nanoestructuras de carbono.....	25
1.1.6.1.1	Nanotubos de carbono.....	26
1.1.6.1.2	Grafito y grafeno.....	27
1.1.6.2	Nanocompósitos PP/GNS.....	33
1.1.6.3	Nanoestructuras de sílice.....	34
1.1.6.3.1	Arcillas.....	34
1.1.6.3.2	Sílice sintética.....	36
1.1.6.3.3	Materiales micro- y mesoporosos.....	38
1.1.7	Catalizadores metallocenos soportados.....	41
1.1.7.1	Soportes de sílice.....	42
1.1.7.2	Métodos de impregnación.....	44
1.2	EXPOSICIÓN GENERAL DEL PROBLEMA.....	47
1.2.1	Nanocompósitos PP/GNS.....	47
1.2.2	Nanocompósitos con nanopartículas de sílice.....	48
1.2.3	Hipótesis.....	48
1.2.4	Esquema general del proyecto.....	49
1.2.5	Objetivos generales y específicos.....	50
1.2.5.1	Obtención de nanocompósitos de copolímeros PP/alfa-olefinas con GNS.....	50
1.2.5.2	Obtención de nanocompósitos PP/NMCM-41 por medio de un catalizador metalocénico soportado.....	51

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL.....	52
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	52
2.2 METODOLOGÍA.....	53
2.2.1 Reacciones de polimerización.....	53
2.2.2 Obtención de nanocompuestos vía polimerización <i>in situ</i>	54
2.2.3 Obtención de nanocompuestos vía mezcla en estado fundido.....	55
2.2.4 Preparación de sistema catalítico heterogéneo (Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /NMCM-41).....	55
2.3 CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES.....	56
2.3.1 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 (¹³ C-RMN).....	56
2.3.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	60
2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA).....	61
2.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	61
2.3.5 Preparación de muestras mediante moldeo por compresión.....	61
2.3.6 Ensayos mecánicos de tensión-deformación.....	62
2.3.7 Difracción de rayos-X.....	62
2.3.8 Microscopía de transmisión electrónica (TEM).....	63
2.3.9 Conductividad eléctrica.....	64
2.3.10 Adsorción-desorción de nitrógeno.....	64
2.3.11 Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).....	64

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
3.1 SÍNTESIS DE HOMO- Y COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO.....	65
3.1.1 Homopolimerización de propileno.....	65
3.1.2 Síntesis de copolímeros de propileno con alfa-olefinas.....	66
3.1.2.1 Reacciones de copolimerización a 40 °C.....	67
3.1.2.2 Reacciones de copolimerización a 25 °C.....	69
3.1.2.3 Caracterización por ¹³ C-RMN.....	71
3.2 NANOCOMPÓSITOS UTILIZANDO NANOLÁMINAS DE GRAFITO COMO CARGA, SÍNTESIS Y PROPIEDADES.....	73
3.2.1 Polimerización <i>in situ</i>	73
3.2.1.1 Nanocompósitos a base de PPC8 con GNS.....	73
3.2.1.2 Nanocompósitos a base de PPC6 y PPC18 con GNS.....	75
3.2.1.3 Propiedades mecánicas de los copolímeros sin carga.....	77
3.2.1.4 Propiedades mecánicas de los nanocompósitos.....	80
3.2.1.5 Conductividad eléctrica.....	82
3.2.1.6 Microscopía de transmisión electrónica.....	83
3.2.2 Mezcla en estado fundido.....	84
3.2.2.1 Composición y estabilidad térmica.....	85
3.2.2.2 Tratamientos térmicos Q y S.....	88
3.2.2.3 Difracción de rayos X.....	95
3.2.2.4 Propiedades mecánicas.....	98
3.2.2.5 Conductividad eléctrica.....	104

3.3 SISTEMAS DE CATALIZADORES SOPORTADOS PARA LA SÍNTESIS DE POLIPROPILENO.....	107
3.3.1 Caracterización de nanopartículas de MCM-41 (NMCM-41).....	107
3.3.2 Estudio de metodologías de impregnación para $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ sobre NMCM-41.....	109
3.3.3 Reacciones de polimerización de propileno.....	111
3.3.4 Obtención de nanocompósitos PP/NMCM-41 utilizando Cat-C.....	113
3.3.4.1 Microscopía TEM.....	114
3.3.4.2 Propiedades de nanocompósitos PP/NMCM-41.....	116
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES.....	118
REFERENCIAS.....	121
ANEXOS.....	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Demanda de las poliolefinas años 2000-2012.....	1
Figura 1.2.	Estereoquímica del polipropileno.....	3
Figura 1.3.	Sistema catalítico Ziegler-Natta.....	4
Figura 1.4.	Estructura cristalina de α -TiCl ₃	5
Figura 1.5.	Iniciación de un catalizador Ziegler-Natta.....	5
Figura 1.6.	Coordinación de una olefina con el sitio activo del catalizador Ziegler-Natta.....	6
Figura 1.7.	Mecanismo de propagación de polimerización de olefinas, con catalizadores Ziegler-Natta.....	6
Figura 1.8.	Mecanismos de terminación de la reacción de polimerización para catalizadores Ziegler-Natta.....	7
Figura 1.9.	Estructura de un catalizador metallocénico.....	10
Figura 1.10.	Estructuras propuestas para el MAO: 1) oligómero lineal; 2 y 3) cíclica; 4 y 5) tridimensional tipo caja.....	11
Figura 1.11.	Reacción de activación de un catalizador metalloceno con MAO.....	12
Figura 1.12.	Reacciones de metalloceno con MAO durante la etapa de iniciación.....	13
Figura 1.13.	Mecanismo de polimerización de PP isotáctico vía catálisis metallocénica.....	14
Figura 1.14.	Efecto de la estructura del catalizador en la tacticidad del polímero.....	15
Figura 1.15.	Conformación helicoidal 3 ₁ del iPP.....	18
Figura 1.16.	Difracción de rayos X de distintas formas cristalinas de polipropileno isotáctico.....	19
Figura 1.17.	Clasificación de copolímeros según su estructura y distribución de comonómeros.....	20

Figura 1.18.	Diferentes tipos de compósitos (polímero/arcilla) clasificados según su dispersión.....	24
Figura 1.19.	Grafeno base estructural de nanoestructuras de carbono.....	26
Figura 1.20.	Estructura laminar del grafito.....	28
Figura 1.21.	Obtención de GNS vía expansión térmica.....	31
Figura 1.22.	Óxido de grafito (GO).....	32
Figura 1.23.	Estructura de arcilla natural (motmorillonita).....	35
Figura 1.24.	Esquema de modificación de una arcilla por intercambio catiónico.....	36
Figura 1.25.	Reacción de hidrólisis y policondensación de TEOS.....	37
Figura 1.26.	Estructura de sílice mesoporosa MCM-41.....	40
Figura 1.27.	Formación de MCM-41 por acción de un surfactante.....	40
Figura 1.28.	Clasificación de pares de grupos silanol.....	42
Figura 1.29.	Modificación superficial de sílice con tratamiento térmico.....	43
Figura 1.30.	Estructura de catalizador metalloceno soportado sobre sílice....	44
Figura 1.31.	Método de impregnación directa.....	44
Figura 1.32.	Método de impregnación con pretratamiento con MAO.....	45
Figura 1.33.	Esquema general del proyecto.....	49
Figura 2.1.	Instalación de reactor de polimerización Büchi.....	54
Figura 2.2.	Pentadas posibles para PP isotáctico (a) y PP sindiotáctico (b).	57
Figura 2.3.	Espectro ¹³ C-RMN: a) iPP homopolímero; b, c y d) copolímeros de propileno/1-hexeno con distinta incorporación.....	58
Figura 2.4.	Espectros ¹³ C-RMN: a) iPP homopolímero; b, c y d) copolímeros de propileno/1-octadeceno con distinta incorporación.....	59

Figura 2.5.	Nomenclatura usada por Usami para la identificación de los diferentes tipos de carbono.....	60
Figura 2.6.	Ajuste y sustracción del halo amorfo de PP para cálculo de cristalinidad por DRX.....	63
Figura 3.1.	Ejemplos de espectros ¹³ C-RMN obtenidos para PP y copolímeros PPC6 y PPC18.....	72
Figura 3.2.	(A) Ensayos de tensión-deformación de homo y copolímeros, (B) ampliación en la zona elástica (módulo de Young).....	77
Figura 3.3.	Probeta normalizada (Norma UNE-EN ISO 527-2) utilizada en los ensayos mecánicos.....	79
Figura 3.4.	Ejemplos de probetas con diferentes % de elongación a la ruptura según su peso molecular y composición.....	80
Figura 3.5.	Ensayos mecánicos: (A) PPC6/GNS; (C) PPC18/GNS; (B) y (D) sus respectivos acercamientos a la zona elástica donde se calcula E	81
Figura 3.6.	Conductividad eléctrica para PPC6(3,1%)/GNS y PPC18(3,0%)/GNS (a): respuesta de la conductividad con respecto a la frecuencia. (b): conductividad según el contenido de GNS a 0,1 y 1000 Hz.....	83
Figura 3.7.	Imagen TEM para nanocompuesto PPC8(1,5%) con 1,6% de GNS.....	84
Figura 3.8.	Análisis TGA de nanocompuestos PP/GNS obtenidos vía mezcla en estado fundido.....	87
Figura 3.9.	Curvas obtenidas por análisis DSC: a) proceso de cristalización para muestras Q; b, c y d) primer ciclo de fusión para Muestras Q y S.....	91
Figura 3.10.	Termogramas de calentamiento y enfriamiento por DSC para PPC6(3,1 %) con tratamiento Q.....	93
Figura 3.11.	Termogramas de calentamiento y enfriamiento por DSC de PP con 9 %m/m de GNS y tratamiento térmico Q.....	94
Figura 3.12.	Análisis DRX para nanocompuestos con diferentes tratamientos térmicos: a) PP/GNS; b) PPC6(3,1 %)/GNS; c) PPC18(3,0 %)/GNS.....	95

Figura 3.13.	Propiedades mecánicas de nanocompósitos obtenidos por mezclado en estado fundido	100
Figura 3.14.	Ensayos mecánicos (tensión-deformación) de nanocompósitos de PP, PPC6 y PPC18 con GNS como carga.....	102
Figura 3.15.	Conductividad eléctrica de nanocompósitos de PP, PPC6 y PPC18 con GNS: (a) y (c) respuesta de la conductividad en función de la frecuencia; (b) y (d) conductividad según el contenido de GNS, medida a 1 Hz.....	105
Figura 3.16.	Conductividad eléctrica de las matrices poliméricas, con respecto a la concentración de GNS.....	106
Figura 3.17.	Isotermas de adsorción de nitrógeno de NMCM-41.....	108
Figura 3.18.	Distribución de tamaño del diámetro de poro de NMCM-41.....	108
Figura 3.19.	Metodologías de impregnación, para sistemas soportados: Cat-A, Cat-B y Cat-C.....	110
Figura 3.20.	(A) Análisis TGA de nanocompósitos (PP/NMCM-41) obtenidos con Cat-C; (B) ampliación de la zona residual del análisis.....	114
Figura 3.21.	Imágenes de microscopía TEM de PP/NMCM-41 (9,5 %m/m)...	115

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Correspondencia de la señal con el tipo de carbono.....	59
Tabla 3.1.	Reacciones de homopolimerización de propileno.....	65
Tabla 3.2.	Copolímeros de PP y 1-octeno (PPC8).....	67
Tabla 3.3.	Copolímeros de PP con 1-hexeno y 1-octadeceno (PPC6 y PPC18).....	69

Tabla 3.4.	Resultados de las reacciones de copolimerización con C6 y C18.....	70
Tabla 3.5.	Reacciones de copolimerización de propileno con C8 en presencia de nanoláminas de grafeno (polimerización <i>in situ</i>)...	74
Tabla 3.6.	Reacciones de copolimerización de propileno con C6 y C18 en presencia de nanoláminas de grafeno (polimerización <i>in situ</i>).....	76
Tabla 3.7.	Propiedades mecánicas de PP y de sus copolímeros con C6 y C18.....	78
Tabla 3.8.	Propiedades mecánicas de PPC6/GNS y PPC18 /GNS.....	81
Tabla 3.9.	Composición y estabilidad térmica de nanocompósitos con GNS, obtenidos por mezcla en estado fundido.....	86
Tabla 3.10.	Propiedades térmicas de nanocompósitos con tratamiento térmico Q y S.....	89
Tabla 3.11.	Fracciones cristalinas calculadas por análisis DRX.....	97
Tabla 3.12.	Propiedades mecánicas de nanocompósitos obtenidos por mezcla en estado fundido.....	99
Tabla 3.13.	Parámetros de la NMCM-41.....	109
Tabla 3.14.	Resultados de la impregnación de MCM-41 para Cat- A y Cat-B.....	111
Tabla 3.15.	Resultados de polimerizaciones con catalizadores impregnados sobre MCM-41.....	112
Tabla 3.16.	Resultados de polimerizaciones con catalizador Cat-C.....	113
Tabla 3.17.	Propiedades fundamentales de nanocompósitos PP/NMCM-41	116

LISTA DE ABREVIATURAS

PP: Polipropileno

HDPE: Polietileno de alta densidad

LDPE: Polietileno de baja densidad

LLDPE: Polietileno de muy baja densidad

C6, C8, C18: 1-hexeno, 1-octeno, 1-octadeceno

PPC6, PPC8, PPC18: Copolímeros de PP con 1-hexeno, 1-octeno, 1-octadeceno

MAO: Metilaluminoxano

Cp: Anión ciclopentadienilo

Ind: Anión indenilo

Flu: Anión Fluorenilo

CNT: Nanotubos de carbono

GO: Óxido de grafito

TRG: Grafito térmicamente reducido

GIC: Grafito intercalado

GNS: Nanoláminas de grafito

TEOS: Tetraetilortosilicato

MCM-41: Clasificación para un tipo de sílice mesoporosa

NMCM-41: Nanopartículas de MCM-41

PP/GNS: Nanocompósito de PP con GNS

PPC6(X%)/GNS: Nanocompósito de PPC6 con GNS y X% mol de comonomero

PPC8(X%)/GNS: Nanocompósito de PPC8 con GNS y X% mol de comonomero

PPC18(X%)/GNS: Nanocompósito de PPC18 con GNS y X% mol de comonomero

PP/NMCM-41: Nanocompósito de PP con NMCM-41

Cat-A, Cat-B, Cat-C: Sistemas catalíticos soportados vía metodologías A, B y C

M_w: Peso molecular en peso

M_n: Peso molecular en número

f_c: Fracción cristalina determinada por entalpía de fusión

f_c^{DRX}: Fracción cristalina determinada por difracción de rayos X

T_{max}: Temperatura de mayor velocidad de degradación térmica

T_{onset}: Temperatura de inicio de degradación térmica

T_m: Temperatura de fusión

T_c: Temperatura de cristalización

T_g: Temperatura de transición vítrea

E: Módulo de Young

σ_B: Esfuerzo a la ruptura

ε: Elongación

¹³C-RMN: Resonancia magnética nuclear de carbono 13

GPC: Cromatografía de permeación en gel

TGA: Análisis termogravimétrico

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

DRX: Difracción de rayos X

TEM: Microscopía de transmisión electrónica

ICP-OES: Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado

RESUMEN

Esta tesis está enfocada en la obtención de nanocompósitos basados en polipropileno (PP), utilizando nanoláminas de grafito (GNS) y nanopartículas de sílice como carga. Se incorpora GNS a matrices de distintos copolímeros de PP con alfa-olefinas de 6, 8 y 18 átomos de carbono, con el objetivo de lograr un comportamiento mecánico mejorado y además otorgar a los nanocompósitos las propiedades intrínsecas de GNS, como son la estabilidad térmica y conductividad eléctrica. Por otro lado, se utilizan nanopartículas de sílice mesoporosa como soporte del sistema catalítico de polimerización de propileno, con la finalidad de obtener nanocompósitos PP/sílice.

La primera etapa consiste en el estudio de las reacciones de copolimerización utilizando el sistema catalítico metalocénico ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$), donde se logra controlar la incorporación de los comonómeros y el peso molecular de los copolímeros. Posteriormente, se lleva a cabo la preparación de los nanocompósitos basados en estos copolímeros, adicionando GNS vía polimerización *in situ*. Los materiales obtenidos se caracterizan para estudiar la influencia de la carga y su concentración, principalmente sobre las propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas. Se observan cambios significativos en la temperatura de cristalización y aumentos de la estabilidad térmica en todos los materiales. Con respecto al comportamiento mecánico, los copolímeros de PP y 1-octadeceno, presentan mayores elongaciones a la ruptura que el resto de las matrices, permitiendo aumentar la concentración de carga adicionada, sin influir significativamente en su elasticidad. La conductividad eléctrica de los nanocompósitos alcanza valores que permite clasificarlos como materiales semiconductores.

Además se prepara y caracteriza nanocompósitos con GNS vía mezcla en estado fundido, utilizando los copolímeros anteriormente sintetizados. Se estudia la influencia de diferentes tratamientos térmicos, específicamente, la velocidad de enfriamiento en la preparación de películas a partir del polímero fundido, lo que influye de manera importante en la cristalinidad y comportamiento mecánico de estos materiales.

Con respecto a la utilización de sílice como carga, se estudia una nanopartícula del tipo mesoporosa (MCM-41). La metodología empleada para obtener los nanocompósitos es la catálisis heterogénea, ya que MCM-41 posee las características necesarias para ser utilizada como soporte de los catalizadores metalocenos. Así, la sílice actúa como soporte y carga simultáneamente, quedando dispersa en la matriz de PP. Se realiza un estudio de las metodologías de impregnación del catalizador metalocénico sobre las nanopartículas y la posterior polimerización de propileno. La optimización de diferentes parámetros durante la preparación del sistema heterogéneo, permite lograr una actividad catalítica adecuada para la obtención de nanocompósitos de PP/sílice, con diferentes concentraciones de carga, para finalmente evaluar el efecto que causan estas nanopartículas sobre las propiedades de esta matriz polimérica.

ABSTRACT

This thesis is focused on the production of nanocomposites based on polypropylene (PP) using graphite nanosheets (GNS) and silica nanoparticles as fillers. GNS is incorporated in different PP copolymers with alpha-olefins of 6, 8 and 18 carbon atoms, in order to achieve an improved mechanical behavior and nanocomposites with intrinsic properties coming from GNS, such as thermal stability and electrical conductivity. Furthermore, mesoporous silica nanoparticles are used as support for catalyst and filler, for propylene polymerization, in order to obtain PP / silica nanocomposites.

The first stage involves the study of the copolymerization reactions using the metallocene catalyst system ($\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$), which is able to control the incorporation of comonomers as well as the molecular weight of the copolymers. Subsequently the preparation of nanocomposites based on these copolymers is performed, adding GNS via *in situ* polymerization. The materials obtained are characterized to study the influence of the filler concentration mainly on the thermal, mechanical and electrical properties of nanocomposites. Significant changes were observed in the crystallization temperature and the thermal stability of all materials. With respect to the mechanical performance, copolymers of PP and 1-octadecene exhibit higher elongation at break than other copolymers, even at high filler concentration without significantly change of elasticity. The electrical conductivity of the nanocomposite reached values corresponding to semiconductor materials.

Furthermore, nanocomposites with GNS were prepared via melt blending and characterized using the above synthesized copolymers. The influence of different thermal treatments, specifically, the cooling rate on the preparation of films from molten polymer was studied, where a significant influence on the crystallinity and mechanical behavior of these materials was observed.

With respect to the use of silica as filler, a mesoporous type nanoparticle (MCM-41) is studied. The methodology used for obtaining nanocomposites is heterogeneous catalysis since MCM-41 has the necessary characteristics to be used as support for metallocene catalysts. Thus, the silica acts as a support and simultaneously as filler, being dispersed in the PP matrix. A study of methods of impregnating the metallocene catalyst on the nanoparticles and the subsequent polymerization of propylene is performed. The optimization of different parameters during the preparation of heterogeneous system, can achieve adequate catalytic activity for the production of PP / silica nanocomposites with different filler concentrations, to finally evaluate the effect caused by these nanoparticles on the properties of the polymer matrix.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1.1 Poliolefinas

Las poliolefinas constituyen la familia de polímeros que más rápidamente se ha desarrollado en el mundo. En ella se incluyen materiales de gran producción, denominados *commodities*, como polietileno (PE) y polipropileno (PP). El crecimiento explosivo del consumo de poliolefinas comenzó en la década de 1970, llegando hoy a un consumo del orden de 100 millones de toneladas por año (Figura 1.1)¹.

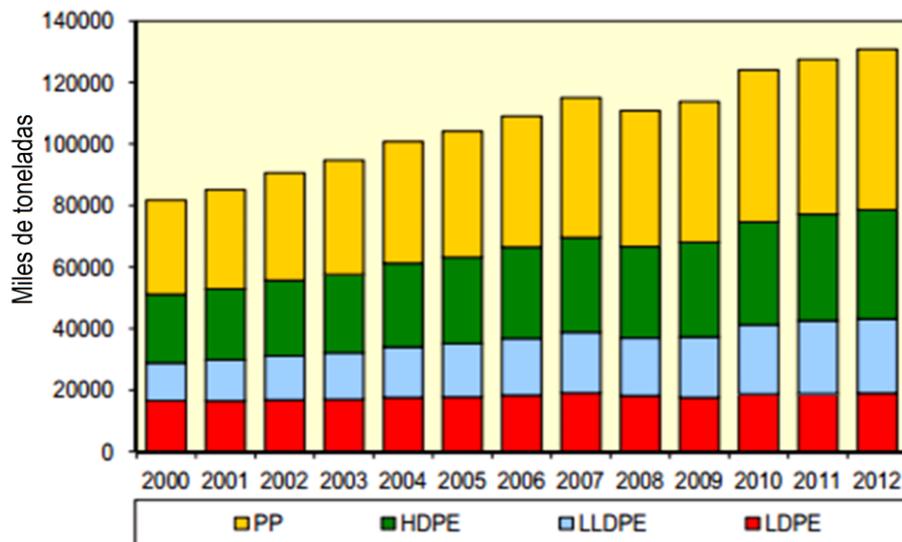


Figura 1.1. Demanda de las poliolefinas, años 2000-2012.

El ascendente consumo de las poliolefinas tiene que ver con dos características que las distinguen. En primer lugar, la relación costo-rendimiento, ya que las poliolefinas modernas tienen un costo de producción y procesamiento menor que muchos otros plásticos y materiales a los que reemplazan. Por otro lado, la versatilidad, ya que actualmente las poliolefinas involucran desde materiales

resistentes y rígidos, como en la industria automovilística, hasta fibras blandas y flexibles, para bolsas o pañales desechables. Algunas tienen una alta resistencia térmica y se utilizan para recipientes alimentarios de uso en microondas, mientras que otras se funden fácilmente y se pueden emplear para embalaje alimentario de sellado térmico. Las hay transparentes como el vidrio, mientras que otras son completamente opacas.

1.1.2 Polipropileno

Polipropileno (PP) es actualmente una de las poliolefinas más comercializadas, debido a sus diversas aplicaciones. Por ejemplo, se utiliza en el embalaje de alimentos (envases, botellas, empaque), también en manufactura de productos de construcción, dispositivos médicos, piezas y accesorios en industrias automotrices, entre otras. Sin embargo, en los últimos años, gracias a la investigación científica, PP ha evolucionado enormemente, debido a los grandes avances que existen con respecto a su síntesis. Esto ha permitido obtener PP de características específicas, haciendo que este material forme parte no tan solo de los *commodities*, sino también de lo que se conoce como polímeros de alta eficiencia^{2,3}, siendo posible su uso como nuevo material para la industria electrónica, aeronáutica e incluso aeroespacial.

Las propiedades de PP dependen de las características estructurales, conformacionales y moleculares del polímero. Por ejemplo, el grado de empaquetamiento de las cadenas poliméricas, genera una determinada cristalinidad, lo que influye directamente en propiedades como temperatura de fusión (T_m), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de transición vítrea (T_g). El peso molecular también es una característica importante, ya que repercute en propiedades del material, como su comportamiento mecánico.

En el caso de PP también se debe tener en cuenta lo que se denomina tacticidad, definición que alude a la orientación del grupo lateral (metilo) que

posee PP en su estructura, más específicamente, se refiere a la estereoquímica del carbono asimétrico de cada unidad de repetición que, según su orientación espacial, dará paso a PP estereorregulares definidos como PP isotáctico (grupos metilo orientados siempre al mismo lado del plano), sindiotáctico (grupos metilo que se alternan continuamente, a diferentes lados del plano de simetría) y, si no existe determinada regularidad de esta orientación, se conoce como PP atáctico, tal como se representa en la Figura 1.2.

Cada uno de estos PP posee propiedades diferentes. Por ejemplo, PP atáctico es completamente amorfo en estado sólido, en cambio, PP sindiotáctico puede presentar zonas cristalinas en su morfología. Sin embargo, ambos presentan una elevada viscosidad, lo que dificulta su procesamiento e implementación. Por otro lado, PP isotáctico (iPP) puede alcanzar valores de cristalinidad que bordean un 70 %, permitiendo obtener un material de fácil procesamiento y mayor resistencia mecánica, transformándolo en el PP de mayor interés comercial.

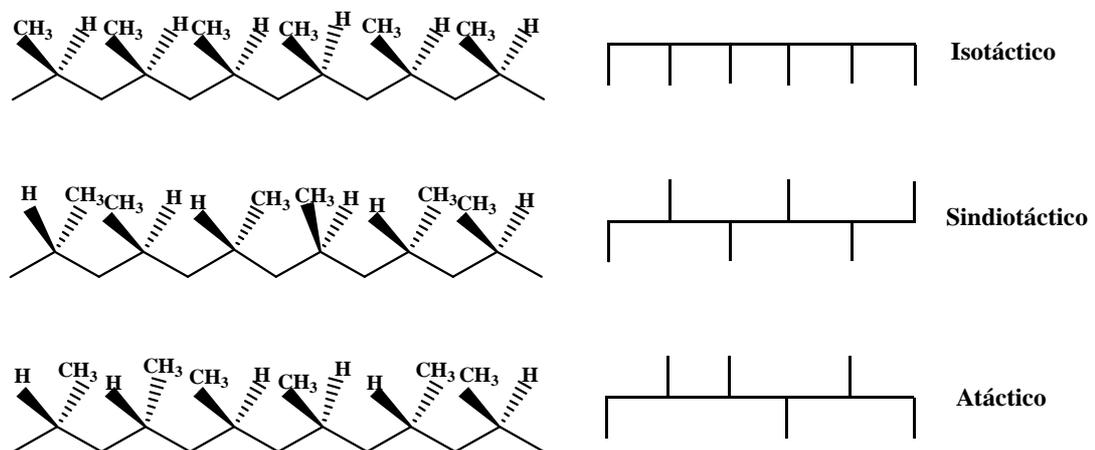


Figura 1.2. Estereoquímica de polipropileno.

La forma de obtener polímeros estereorregulares es por medio de la síntesis vía catálisis. Inicialmente, en la década de los 50, con el descubrimiento de los

catalizadores Ziegler-Natta⁴⁻⁶ y, posteriormente, con el desarrollo de los catalizadores metallocenos⁷. Así, el estudio de catalizadores para la síntesis de PP estereorregular ha permitido el desarrollo de estos polímeros en que el control de la tacticidad alcanza niveles muy elevados (sobre 90 %).

1.1.3 Catalizadores para polimerización de olefinas

1.1.3.1 Catalizadores Ziegler-Natta

Un catalizador Ziegler-Natta se puede definir como un complejo organometálico, que permite la inserción de un monómero olefínico, para iniciar una reacción de polimerización. La formación de este complejo consiste en la reacción de una sal de metal de transición (catalizador), con un alquil-metal (cocatalizador), en atmósfera inerte. Los metales de transición que forman las sales son: Ti, V, Cr, Co o Ni. Mientras que los alquil-metal se basan en metales del grupo I al III (Al, B, Zn, Mg, Be, Li, Ga)^{8,9}. Un sistema clásico par catalizador/cocatalizador, lo constituyen TiCl_3 y $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (Figura 1.3).

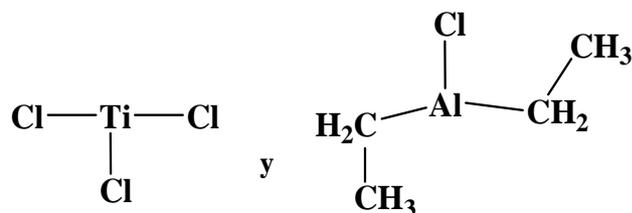


Figura 1.3. Sistema catalítico Ziegler-Natta.

La forma cristalina de TiCl_3 en el catalizador Ziegler-Natta presenta un empaquetamiento hexagonal ($\alpha\text{-TiCl}_3$). Cada átomo de Ti está coordinado con seis átomos de cloro, bajo geometría octaédrica. Al interior del cristal, cada Ti está rodeado por 6 átomos de cloro, pero en la superficie, está rodeado por solo 4 o 5, quedando uno o dos orbitales vacíos, denominados vacancias (Figura 1.4).

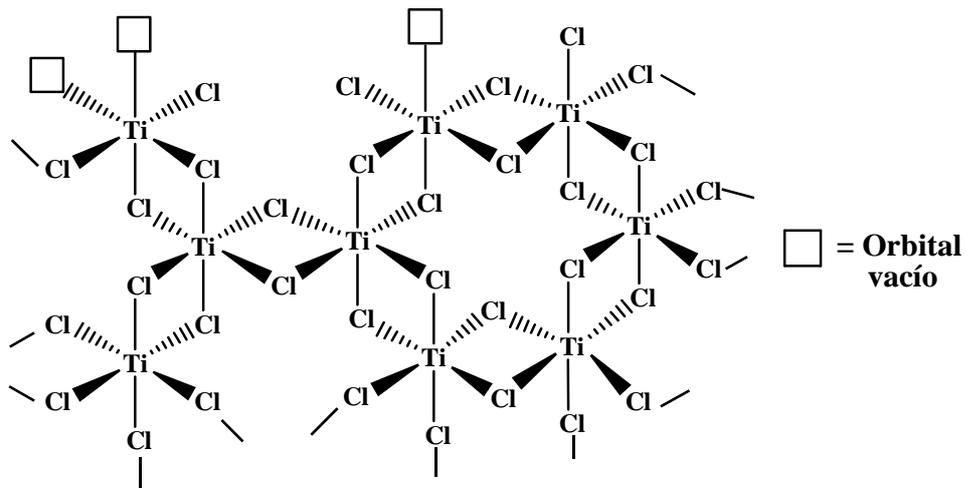


Figura 1.4. Estructura cristalina de α -TiCl₃.

1.1.3.1.1 Mecanismo de polimerización Ziegler-Natta

El mecanismo de polimerización de alfa-olefinas consiste en tres etapas: iniciación, propagación y término^{10,11}. La primera etapa consiste en una reacción entre catalizador y cocatalizador, en que Al(C₂H₅)₂Cl dona uno de sus grupos etil al titanio, y, simultáneamente abstrae uno de sus átomos de cloro, formando la especie activa que presenta el enlace metal-carbono, donde posteriormente transcurrirá el crecimiento de la cadena polimérica (Figura 1.5).

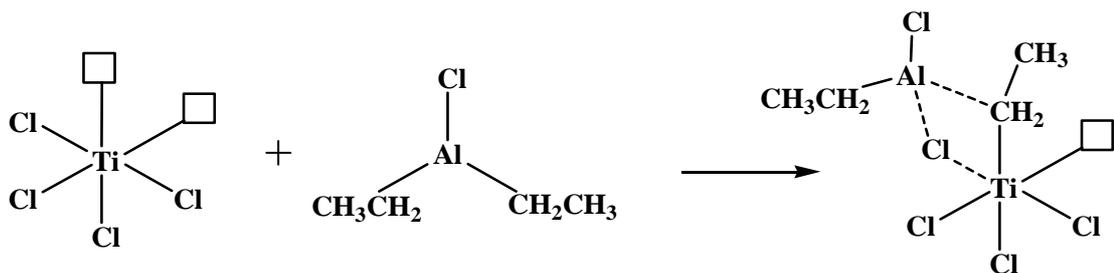


Figura 1.5. Iniciación de un catalizador Ziegler-Natta.

El sitio activo del catalizador mantiene vacantes disponibles, por lo que puede coordinar monómeros vinílicos, como propileno o etileno, que tienen los dos electrones π del doble enlace (Figura 1.6).

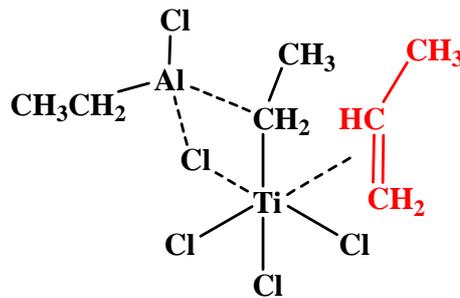


Figura 1.6. Coordinación de una olefina con el sitio activo del catalizador Ziegler-Natta.

La etapa siguiente consiste en la propagación, que corresponde a la inserción sucesiva de unidades monoméricas, generando el crecimiento de la cadena polimérica. La figura 1.7 muestra el mecanismo para esta etapa¹².

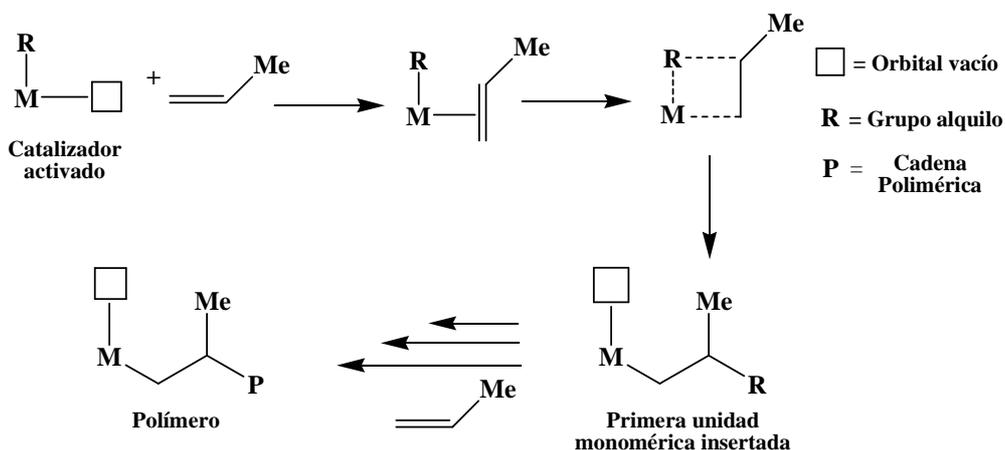


Figura 1.7. Mecanismo de propagación de polimerización de olefinas, con catalizadores Ziegler-Natta¹².

La tercera y última etapa corresponde al término del crecimiento de la cadena polimérica. Esto puede acontecer por varios mecanismos, que se representan en la figura 1.8.

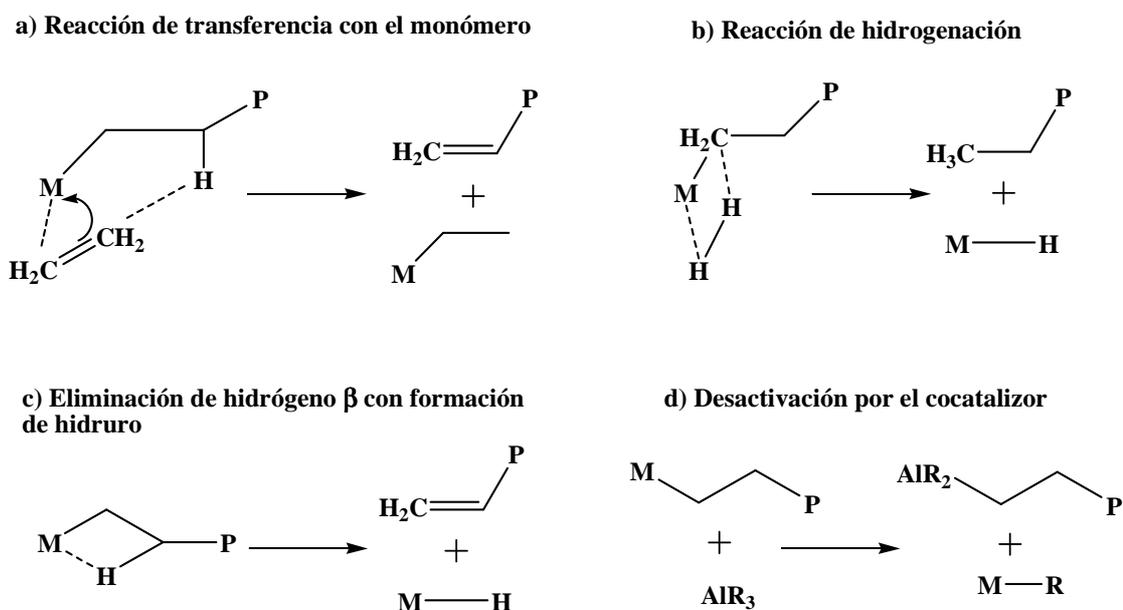


Figura 1.8. Mecanismos de terminación de la reacción de polimerización para catalizadores Ziegler-Natta¹³.

Los catalizadores anteriormente descritos, fueron usados en los primeros procesos de polimerización y corresponden los denominados de “primera generación”. Estos presentaban bajas actividades porque solo de un 3 a 4% de los átomos de Ti, se encuentran expuestos y activos para la polimerización. Además, debido a la alta concentración de catalizador necesaria, se requiere remover los residuos de este en el polímero final. Con respecto al control estereoquímico en la síntesis de PP, se obtiene un producto 88 - 91% isotáctico.

1.1.3.1.2 Evolución de los catalizadores Ziegler-Natta

Los catalizadores Ziegler-Natta han sufrido modificaciones a través del tiempo, permitiendo aumentar la actividad catalítica, así como modificar la estereoespecificidad y la morfología de los polímeros obtenidos. Hoy en día se pueden clasificar en varias generaciones:

Primera generación: catalizador convencional

Los sistemas catalíticos basados únicamente en $TiCl_3$ o $TiCl_4$, en conjunto con un alquilaluminio, se han denominado de “primera generación”. El inconveniente de estos sistemas era la baja actividad, lo que acarrea un alto porcentaje de catalizador en el producto final, el cual debía ser removido. La isotacticidad alcanzada era del orden de 88 a 91%, por lo que había que separar la fracción de polímero atáctico.

Segunda generación: catalizador modificado

Son catalizadores Ziegler-Natta modificados por un tratamiento químico -que permite aumentar la cantidad de sitios activos-, y depositados sobre un soporte inerte, para aumentar la superficie específica y disminuir la cantidad de catalizador en el producto final.

Los soportes utilizados suelen ser óxidos inorgánicos: SiO_2 , Al_2O_3 o CaO , modificados por adición de un compuesto donador de electrones. Bases de Lewis como aminas, fosfinas, éteres, ésteres, acetales o cetonas, tienen el efecto de inhibir la formación de sitios atácticos, que son dos vacancias de distinta naturaleza en la superficie del cristal de cloruro de titanio. También contribuyen a disminuir la reactividad del alquilmetal, ya que la formación de un complejo entre el metal y el donador disminuye la capacidad de coordinación y la reactividad del enlace carbono-metal. Como consecuencia, la actividad es 6 a 10 veces mayor que la del catalizador convencional y la isotacticidad alcanza valores entre 94 y 96 %. Aún es necesario remover el catalizador y la fracción atáctica, para obtener un producto con mejores propiedades.

Tercera generación: catalizador de alto rendimiento y alta selectividad

Estos catalizadores aparecieron en la década de 1970. Como existe similitud entre las estructuras cristalinas y los radios iónicos de TiCl_4 y MgCl_2 , la “tercera generación” se basa en catalizadores de Ti, soportados sobre MgCl_2 y la introducción de un tercer componente donador de electrones, durante la polimerización (donador externo), que permite aumentar la selectividad del sistema catalítico. La isotacticidad que se logra es superior a 96 % y la actividad catalítica aumenta, de modo que no es necesaria la remoción del catalizador, ni del producto atáctico¹⁴.

Cuarta generación: Catalizador con soporte esférico

Este sistema utiliza catalizadores de Ti soportados sobre MgCl_2 esférico, con un trialquilaluminio como cocatalizador y bases de Lewis como donores de electrones. Se logra control morfológico, es decir, de forma y tamaño de partícula de polímero. Esto se conoce como el efecto réplica, en que el polímero crece alrededor de las partículas esféricas de catalizador, obteniéndose finalmente partículas de polímero de la misma forma. La actividad catalítica aumenta considerablemente, lo que permite eliminar la etapa de remoción del catalizador y el control de estereoespecificidad es superior a 98 %.

Existe una quinta generación de catalizadores Ziegler-Natta, donde la utilización de un donador de electrones del tipo diéter, en la preparación del catalizador (donador interno), proporciona mejoras en la isotacticidad y productividad, sin la necesidad de donadores de electrones externos.

A pesar de los avances que los catalizadores Ziegler-Natta han tenido a lo largo del tiempo, al tratarse de una catálisis heterogénea, los sitios activos no están distribuidos de manera uniforme a lo largo del soporte, lo que lleva a la existencia de sitios de distinta naturaleza. Esto involucra algunos problemas, como la amplia distribución de peso molecular en los productos finales ($M_w/M_n \sim 3-10$). Sobre este contexto, en la década del año 80, surgió el

desarrollo de la catálisis homogénea, en base a los catalizadores del tipo metallocénicos.

1.1.3.2 Catalizadores metallocénicos

Los metallocenos son compuestos organometálicos, que están formados por un catión de un metal de transición, principalmente Zr, Ti o Hf, con estado de oxidación +4, enlazado a dos ligandos -generalmente cloruro-, y coordinado con un par de grupos aromáticos aniónicos, como: ciclopentadienilos (Cp), fluorenilos (Flu), indenilos (Ind), entre otros, en lo que se conoce como una estructura tipo sándwich. La Figura 1.9 muestra la estructura básica para un catalizador metallocénico.

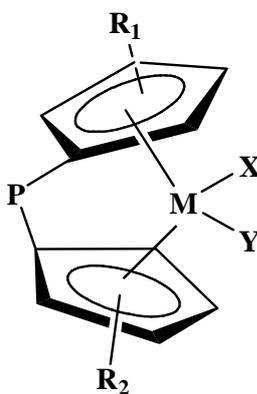


Figura 1.9. Estructura de un catalizador metallocénico.

Como se aprecia en la Figura 1.9, en este caso el centro metálico se encuentra coordinado con dos anillos idénticos Cp, los cuales pueden estar unidos por un puente (P), el cual es fundamental, ya que en el caso de existir, limita los giros y cambios de conformación de la molécula. También los ligandos Cp pueden estar sustituidos por otros grupos (R₁ y R₂), lo que generaría diferentes simetrías en la molécula, en el caso de ser diferentes. Finalmente, los ligandos

X e Y enlazados al centro metálico, generalmente son átomos de cloro, pudiendo ser también metilo.

Los primeros metallocenos sintetizados con fines catalíticos en polimerización de olefinas, fueron CpTiCl_2 y CpZrCl_2 , que no presentaron actividades importantes¹⁵⁻¹⁷. Esto se solucionó con el descubrimiento de un cocatalizador, denominado metilaluminoxano (MAO), que cumple un rol fundamental en la activación del catalizador, permitiendo que metallocenos otorguen valores muy elevados de actividad catalítica (g de polímero/mol de catalizador), altos pesos moleculares y estrecha distribución de estos (baja polidispersidad)^{7,18}.

El MAO es un oligómero que se obtiene a través de la hidrólisis parcial y controlada del trimetilaluminio¹⁹. Su estructura y real composición son aún desconocidas, ya que su gran reactividad e inestabilidad, dificultan su caracterización. Existen algunas propuestas de sus posibles estructuras, las cuales se presentan en la Figura 1.10.

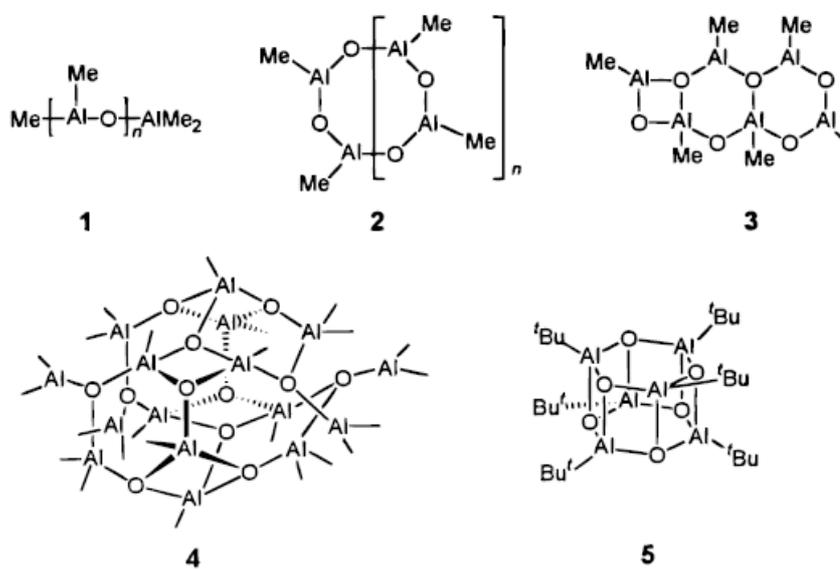


Figura 1.10. Estructuras propuestas para MAO¹⁹: 1) oligómero lineal; 2 y 3) cíclica; 4 y 5) tridimensional, tipo caja.

1.1.3.2.1 Mecanismo de polimerización vía catálisis metalocénica

Iniciación

La etapa de iniciación consiste en la reacción entre el metaloceno y MAO, donde ocurre una sustitución de grupos cloruro del catalizador, por grupos metilo, generando la especie catalítica dimetilada que, luego de la pérdida de uno de los grupos metilo, queda cargada positivamente, siendo esta especie deficiente en electrones, capaz de coordinarse con la olefina, para iniciar la reacción de polimerización^{20,21} (Figura 1.11).

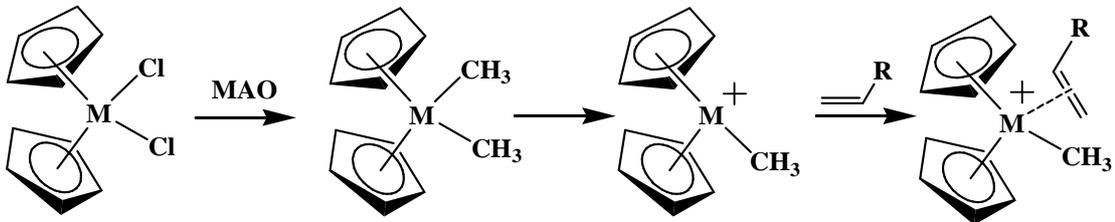


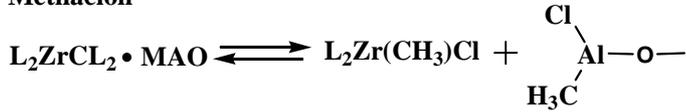
Figura 1.11. Reacción de activación de un catalizador metaloceno con MAO.

En el mecanismo propuesto para la etapa de iniciación, se distinguen varias etapas, en las cuales se explica la formación del centro activo y también la desactivación y reactivación del catalizador²²(Figura 1.12). En esta explicación se utiliza la fórmula general para un catalizador metalocénico L_2ZrCl_2 , donde L son los ligandos aromáticos.

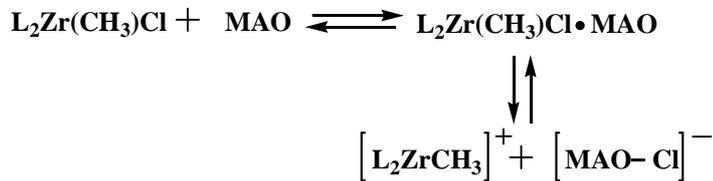
Complejamiento



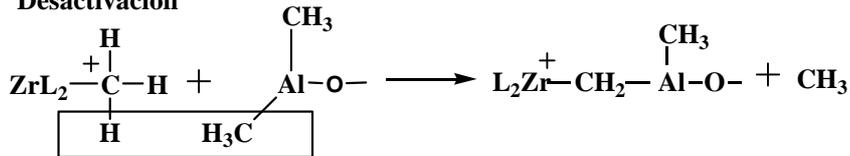
Metilación



Activación



Desactivación



Reactivación

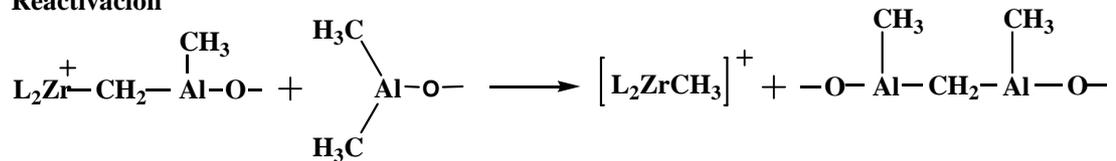


Figura 1.12 Reacciones de metaloceno con MAO durante la etapa de iniciación.

Propagación

Esta etapa consiste en el crecimiento de la cadena polimérica, por lo que su desarrollo es fundamental para el control de la estereorregularidad del polímero. En la figura 1.13 se muestra el mecanismo de reacción propuesto por Castonguay y Rappé, para la obtención de polipropileno isotáctico¹².

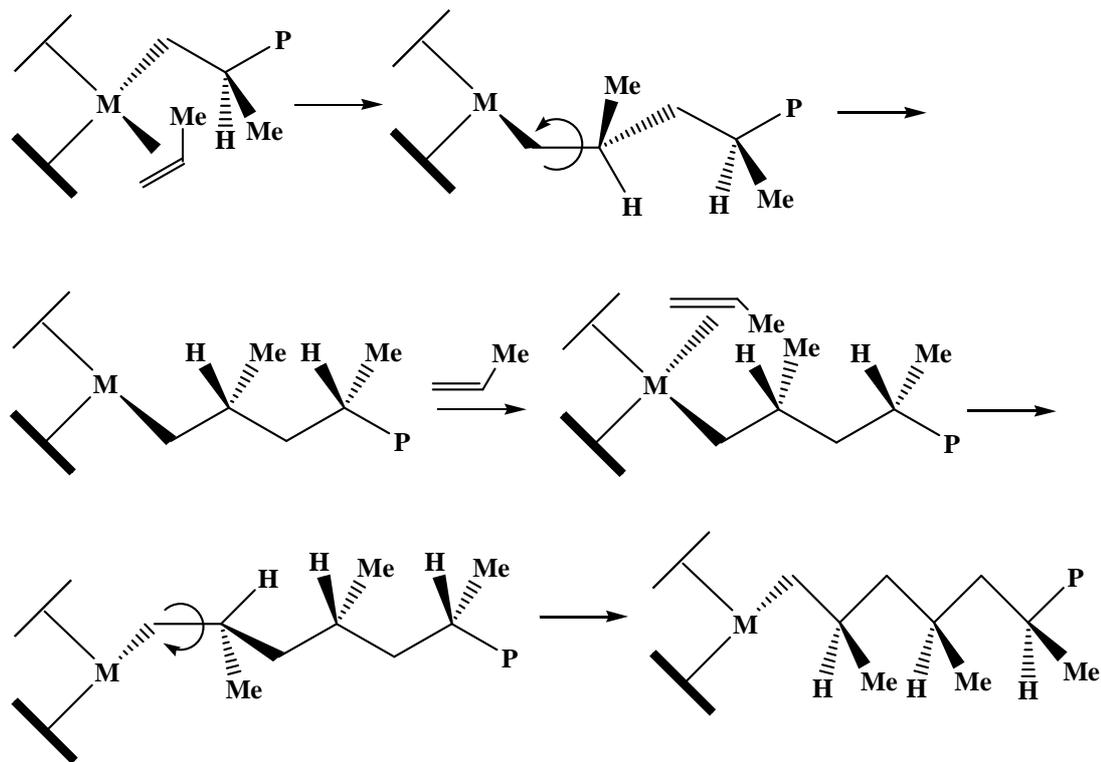


Figura 1.13. Mecanismo de polimerización de PP isotáctico vía catálisis metalocénica¹².

El mecanismo presentado en la Figura 1.13 muestra cómo el monómero de propileno se coordina, aproximándose por el lado opuesto al ligando más voluminoso. Luego de la inserción de la unidad monomérica, ocurre un giro de su enlace C-C, el cual pasó de ser enlace doble, a simple. Finalmente, esto permite que el metilo de la unidad recién incorporada se ubique siempre en conformación *cis*, con respecto al resto de los grupos metilo de la cadena en crecimiento, generando así el PP isotáctico.

El rol que cumplen los ligandos del tipo aromático es fundamental en el mecanismo de propagación, ya que al momento de la aproximación del monómero hacia el centro activo, además de hacerlo por el sitio menos voluminoso, este debe ingresar con el grupo metilo orientado siempre de la misma forma, para que luego de la inserción, se genere la estereorregularidad.

Por ello, el tamaño, la estructura y el espaciamiento de los anillos aromáticos condiciona el comportamiento de un catalizador metallocénico. Todos estos elementos relacionados con la estructura y geometría de metalloceno, se pueden incorporar dentro de la simetría molecular del catalizador.

El diseño molecular de catalizadores metallocénicos ha evolucionado de manera muy importante. Actualmente, existe una amplia gama de catalizadores, que se pueden clasificar según sus diferentes simetrías moleculares, lo que permite la obtención de polipropileno con diferentes tacticidades. En la Figura 1.14 se presentan algunos ejemplos de catalizadores descritos en literatura, clasificados según su simetría y tacticidad favorecida^{9,11,12,23,24}.

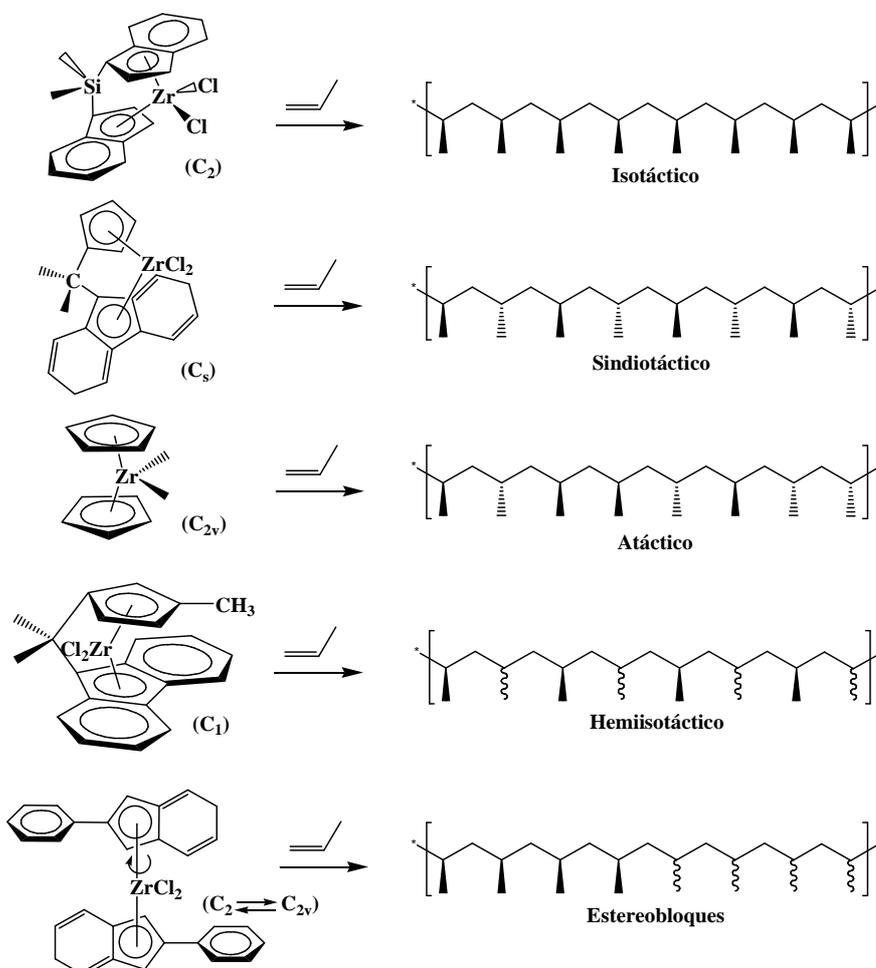
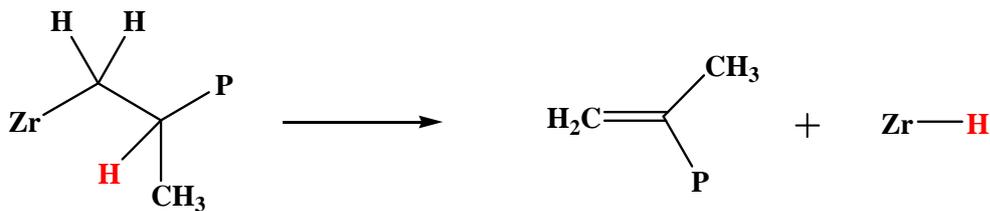


Figura 1.14. Efecto de la estructura del catalizador en la tacticidad del polímero.

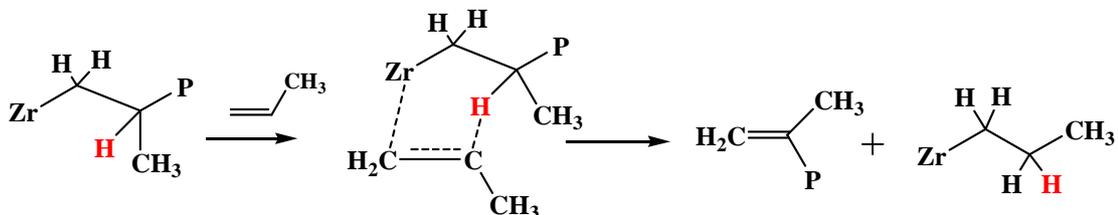
Término

En la polimerización vía catalizadores metalocénicos, el término del crecimiento de la cadena polimérica ocurre a través de reacciones de transferencia de cadena y eliminación²⁵. El control sobre estas reacciones influye directamente en el peso molecular del polímero, ya que la longitud de las cadenas es determinada por la velocidad relativa de propagación y de término de las cadenas. En sistemas homogéneos, al igual que para los sistemas heterogéneos de Ziegler-Natta, existen diversas reacciones de término, que se presentan a continuación.

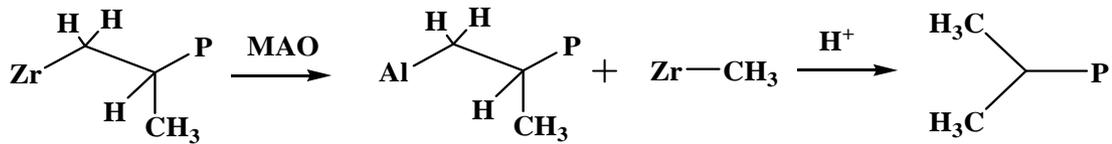
Eliminación de hidrógeno β : el centro metálico del catalizador abstrae un átomo de hidrógeno del carbono β de la cadena del polímero en crecimiento, formando un enlace M-H y dejando una cadena polimérica terminada con una insaturación.



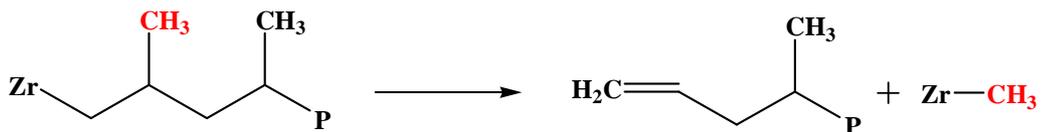
Reacción de transferencia por monómero: en este caso, existe una eliminación del hidrógeno del carbono β de la cadena en crecimiento, el cual reacciona con el monómero que se está insertando al centro activo, con la formación de un enlace M-C.



Reacción de transferencia por MAO: la cadena de polímero en crecimiento unida a un centro activo, reacciona con el grupo metilo de una molécula de MAO, formando el enlace M-CH₃ en el centro activo y una cadena polimérica unida a un átomo de Al, la cual por hidrólisis forma el polímero final.



Eliminación de β-CH₃: el centro metálico abstrae un grupo metilo del carbono β, en vez de un átomo de H, formando un enlace M-CH₃ en el centro activo y liberando un polímero terminado en un grupo alil.



1.1.4 Cristalinidad de polipropileno isotáctico

Como se mencionó anteriormente, PP isotáctico (iPP) es el estereoisómero con mayor interés comercial, lo que se debe principalmente a sus características estructurales bien definidas, permitiendo que este sea un material de fácil procesamiento, buen comportamiento mecánico y elevada cristalinidad. PP isotáctico puede alcanzar elevados porcentajes de fracción cristalina, debido a un apilamiento ordenado de las cadenas poliméricas, durante el proceso de cristalización. Este ordenamiento puede ocurrir de distintas maneras, generando diferentes morfologías o fases cristalinas con distintas geometrías, de modo que el tipo de morfología desarrollada y las propiedades exhibidas después del proceso de cristalización, dependen de la historia térmica y/o mecánica impuesta al polímero, principalmente en el proceso de cristalización.

Las cadenas de PP isotáctico (iPP), cuando cristalizan desde el estado fundido, adoptan una conformación helicoidal 3_1 , es decir, intervienen tres unidades de monómero por cada vuelta de hélice (Figura 1.15). Esta cadena helicoidal puede, a su vez, organizarse en varias disposiciones espaciales, dando como resultado los tres polimorfos más comunes: la forma monoclinica (α), hexagonal (β) y ortorrómbica (γ), dependiendo de las condiciones de cristalización, del catalizador utilizado durante el proceso sintético y de la utilización o no de agentes nucleantes²⁶⁻³³.

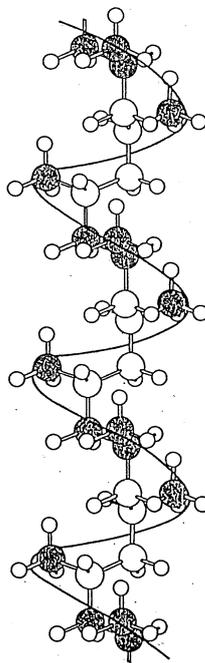


Figura 1.15. Conformación helicoidal 3_1 de iPP.

Los distintos polimorfos de iPP se identifican mediante picos específicos en los difractogramas de rayos X, como se muestra en la Figura 1.16. La forma α es la predominante: si bien no es la más favorecida cinéticamente, ni la más estable termodinámicamente, esta alcanza el mejor compromiso entre estos dos criterios³⁴. La forma β se genera por la presencia de agentes nucleantes específicos³³ y la forma γ depende principalmente del número de defectos introducidos durante la polimerización y se consigue también mediante

enfriamientos lentos en la etapa de cristalización, siendo su presencia más frecuente en los polímeros sintetizados con catalizadores metallocenos^{35,36}.

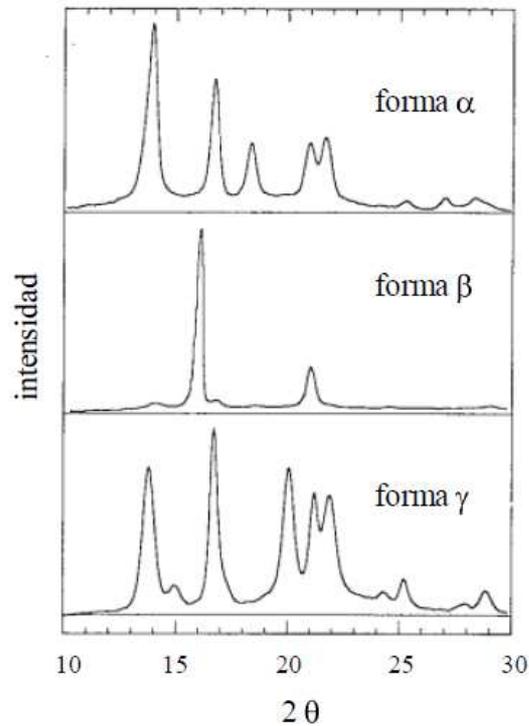


Figura 1.16. Difracción de rayos X de distintas formas cristalinas de polipropileno isotáctico³⁰.

El tratamiento térmico (velocidad de enfriamiento) y procesamiento mecánico aplicado durante la etapa de moldeo del polímero en estado fundido, son los principales factores responsables de la formación de una o más fases cristalinas, lo que significa que estas pueden coexistir, característica que se conoce como polimorfismo. Así mismo, esta composición cristalina influye directamente en las propiedades físicas de PP, por lo que las condiciones de procesamiento en su etapa de manufactura por moldeo, son un factor condicionante a la hora de diseñar sus aplicaciones industriales.

1.1.5 Copolímeros

Se definen como polímeros formados por a lo menos dos unidades de monómeros diferentes. La incorporación de una segunda unidad monomérica diferente a la primera (comonomero), en la cadena en crecimiento durante una reacción de polimerización, es una de las maneras más eficaces de cambiar las propiedades a una matriz polimérica. Dependiendo del sistema catalítico utilizado, este comonomero puede estar distribuido de forma aleatoria o regular, dando paso a diferentes estructuras y ordenamientos (Figura 1.17).

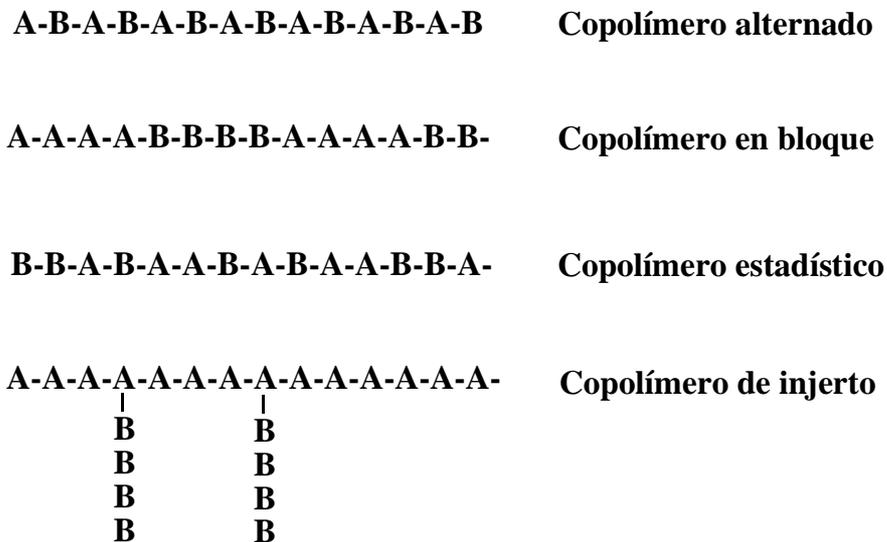


Figura 1.17. Clasificación de copolímeros según su estructura y distribución de comonomeros.

1.1.5.1 Copolímeros de alfa-olefinas vía catalizadores metallocénicos

Otra ventaja que poseen los catalizadores metallocenos, es que permiten la síntesis de copolímeros con estructuras y composición bien definidas, donde los comonomeros quedan distribuidos de manera homogénea en la cadena principal³⁷, Situación que no ocurre con los catalizadores Ziegler-Natta, debido

a sus sitios activos de distinta naturaleza, los cuales pueden tener diferente reactividad y/o selectividad frente a cada unidad monomérica.

Como ya se ha mencionado, el objetivo de sinterizar copolímeros, es modificar las propiedades de una matriz polimérica. Esto ocurre principalmente debido a alteraciones en su cristalinidad, causada por la incorporación otra unidad monomérica³⁸. El uso de distintos comonómeros sobre poliolefinas como PP, provoca defectos en su estructura, disminuyendo así su grado de empaquetamiento y capacidad de cristalización, generando como principal consecuencia productos con menores temperaturas de fusión, mayor transparencia y cambios en sus propiedades mecánicas. Así, por ejemplo, a través de la síntesis de un copolímero, es posible pasar desde un material termoplástico rígido, a uno con propiedades elastoméricas, o mejorar considerablemente su resistencia al impacto, debido a que el aumento de contenido amorfo, permite absorber mayor cantidad de energía^{39,40}.

En lo que respecta a estudios de copolimerización de olefinas, en literatura se puede encontrar gran variedad de copolímeros, correspondiendo muchos de estos a estructuras basadas en polietileno y polipropileno, en que se incluyen comonómeros como: alfa-olefinas de diferentes largos de cadena⁴¹⁻⁴⁴, además de olefinas cíclicas y algunos dienos⁴⁵⁻⁴⁸.

Como fue descrito anteriormente, PP puede presentar polimorfismo en su estructura cristalina. Los copolímeros con alfa-olefinas no están exentos de esta propiedad, ya que a pesar de poseer menor cristalinidad que el homopolímero, son muy sensibles a las condiciones de procesamiento, como el tratamiento térmico recibido en su etapa de cristalización. Estudios recientes han demostrado cómo las diferentes estructuras cristalinas pueden ser favorecidas, relacionando esta característica con sus propiedades y su comportamiento mecánico⁴⁹⁻⁵².

1.1.6 Compósitos y nanocompósitos

La búsqueda de nuevos materiales ha significado que la síntesis de polímeros también se enfoque en la inclusión de otros componentes que sean capaces de mejorar o añadir propiedades que los polímeros no poseen por sí solos, como por ejemplo, estabilidad térmica, permeabilidad de gases (propiedades barrera), conductividad eléctrica, nuevas propiedades mecánicas, entre otras. Esto es posible a través de la incorporación de sustancias de distinta naturaleza - denominadas cargas o rellenos-, dispersas en la matriz del polímero. Estos materiales son llamados compósitos.

Los primeros estudios sobre la preparación de compósitos, involucran una amplia variedad de minerales naturales, que se han incorporado como relleno en polímeros termoplásticos, principalmente, con el objetivo de reducir el costo del producto final, descubriéndose además, que los rellenos tienen un papel fundamental en la modificación de propiedades y su adición ofrece una forma efectiva para mejorar el comportamiento mecánico de varias matrices poliméricas. Rellenos tradicionales, como carbonato de calcio, talco, sílice, alúmina, hidróxido de magnesio, etc., requieren altas cantidades de carga para lograr un incremento significativo en el desempeño del material compuesto (alrededor de 40 % o más), lo que genera la desventaja de aumentar el peso del producto final, en contraste con la baja densidad y bajo peso de los polímeros. Estos materiales son los conocidos como microcompósitos, debido a que el tamaño de partícula de la carga adicionada, está dentro de la escala micrométrica.

Durante las últimas décadas, la investigación en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales, se ha enfocado en una nueva clase de polímeros reforzados, usando rellenos de tamaño nanométrico -menor de 100 nm-, logrando desarrollar materiales multifuncionales avanzados y con propiedades superiores. Estas mezclas polímero/nanopartículas, son referidas como nanocompuestos o nanocompósitos. Se ha comprobado que debido a la

elevada área superficial de las nanopartículas adicionadas, son necesarias menores concentraciones de estas en el polímero (entre 5 y 10 %), para que existan cambios significativos en las propiedades⁵³.

Con el rápido desarrollo de la nanotecnología y los materiales nanoestructurados, desde 1990, el número de estudios basados en nanocompuestos poliméricos ha crecido de manera exponencial. Es así como surgen nanocompósitos en que las partículas adicionadas pueden presentar las tres dimensiones en escala nanométrica, como son las nanoesferas⁵⁴ y los denominados *nanoclusters*⁵⁵. También pueden presentar dos dimensiones en esta escala, como los nanotubos de carbono⁵⁶ o nanofibras de celulosa⁵⁷, o incluso, existen algunos tipos de nanopartículas que presentan solo una dimensión en esta escala, como las arcillas⁵⁸ o el grafito⁵⁹, los cuales tienen una estructura de láminas apiladas, de espesor nanométrico.

Los estudios que abarcan a los nanocompósitos se han centrado, principalmente, en relacionar la estructura y tamaño de las nanopartículas, con las propiedades del producto final⁶⁰. Los resultados muestran que un factor clave en el comportamiento de estos materiales consiste en lograr una buena dispersión de carga en la matriz polimérica. La Figura 1.18, muestra un ejemplo de la clasificación para micro- y nanocompósitos con carga de acilla, según la dispersión conseguida⁵³.

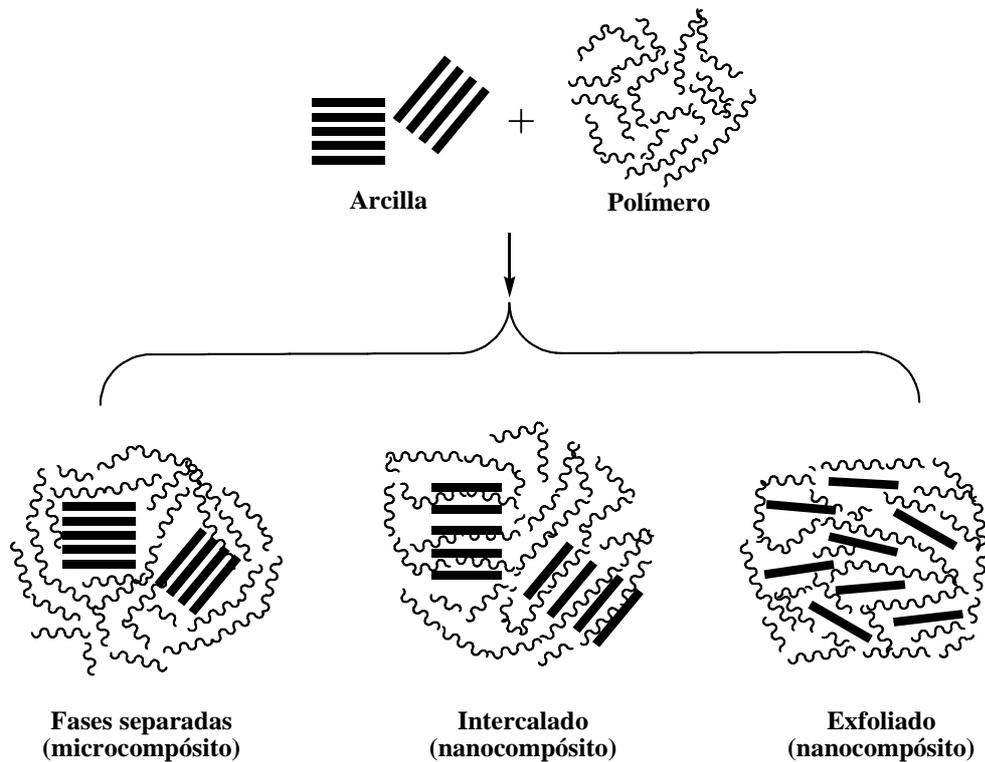


Figura 1.18. Diferentes tipos de compósitos (polímero/arcilla) clasificados según su dispersión⁵³.

Entre los métodos utilizados en la preparación de nanocompósitos, se encuentran el mezclado en disolución, mezclado en estado fundido y la polimerización *in situ*.

El mezclado en disolución consiste en dispersar las nanopartículas en un solvente adecuado, que sea capaz de disolver el polímero. La mezcla se agita, para posteriormente remover el solvente por evaporación, obteniendo así el nanocompósito. Esta técnica ha sido ampliamente estudiada para polímeros solubles en agua, como alcohol polivinílico (PVOH), polióxido de etileno (PEO), etc. Sin embargo, cuando se trata de poliolefinas, son necesarios solventes orgánicos más costosos y de mayor toxicidad, como xileno o triclorobenceno, además de altas temperaturas, que permitan disolver los polímeros, lo cual limita esta técnica para usos industriales.

El mezclado en estado fundido es una técnica libre de solventes orgánicos, en la cual las nanopartículas se mezclan con la matriz polimérica, cuando esta se encuentra en estado fundido, usualmente a temperaturas entre 20 y 30 °C por sobre la T_m del polímero. Esta técnica es una aproximación práctica a la fabricación industrial de compuestos termoplásticos, ya que el proceso puede ser llevado a cabo en distintos equipos, como cámaras de mezcla o extrusoras de doble tornillo, haciéndolo un proceso escalable industrialmente. La mezcla y dispersión de las partículas en el polímero, ocurre mediante agitación mecánica, gracias a los esfuerzos de corte generados por los tornillos, por lo tanto, una buena dispersión dependerá en gran parte de la afinidad matriz-carga y la viscosidad de la mezcla, para que la agitación mecánica genere una distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz.

En la polimerización *in situ*, las nanopartículas se incorporan durante la reacción de polimerización. Las cadenas poliméricas comienzan a crecer entre las nanopartículas suspendidas en el medio de reacción, obteniéndose un producto final con una buena dispersión de carga en la matriz polimérica. Sin embargo, se debe tener en cuenta que estos estudios se concentran principalmente en experimentaciones a escala de laboratorio, lo que permite controlar y optimizar las condiciones de reacción, para que la adición de las nanopartículas interfiera en el menor grado posible, sobre la actividad de los catalizadores y rendimiento de la polimerización.

1.1.6.1 Nanoestructuras de carbono

Carbono es un elemento cuyos átomos son capaces de enlazarse entre sí con hibridación sp , sp^2 y sp^3 , generando numerosas moléculas estables. Esta capacidad, permite al carbono formar diferentes estructuras moleculares, llamadas alótropos, que incluyen el diamante, el grafito y nanoestructuras como los nanotubos de carbono y, los más recientemente descubiertos, fulerenos y

grafeno, siendo este último la base estructural del resto de las nanoestructuras (Figura 1.19)⁶¹.

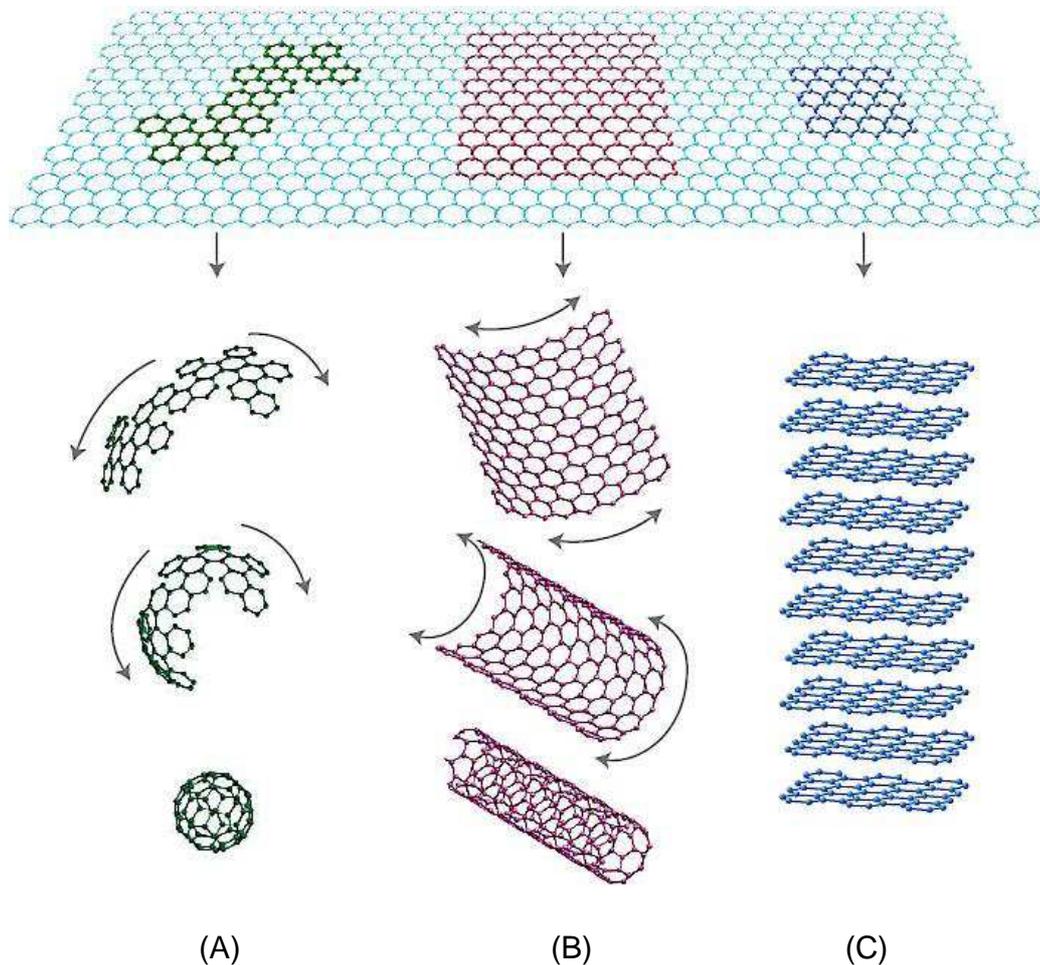


Figura 1.19. Grafeno, base estructural de nanoestructuras de carbono⁶¹: (A) fullereno; (B) nanotubos; (C) grafito.

1.1.6.1.1 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT, por sus siglas en inglés) han sido considerados refuerzos ideales para la preparación de nanocompuestos, gracias a que presentan interesantes propiedades, las cuales pueden ser transferidas a las matrices poliméricas, como por ejemplo, la estabilidad térmica mayor a 700

°C en aire, resistencia a tracción de aproximadamente 50 GPa⁶⁰, además, al ser nanopartículas, poseen una gran área superficial y una de sus propiedades más interesantes es la elevada conductividad eléctrica, que puede llegar a valores de 10⁶ S/m.

En lo que respecta al uso de CTN para nanocompuestos, estos han demostrando ser compatibles con distintos tipos de matrices poliméricas, algunas de naturaleza polar, como polimetilmetacrilato (PMMA), poliácridonitrilo (PAN), poliácido acrílico (PAA), poliéster, resina epoxi, polivinilalcohol (PVA)⁶² y también sobre matrices apolares como las poliolefinas⁶³⁻⁶⁶, otorgando interesantes resultados en cuanto a la generación de polímeros conductores de electricidad, elevada estabilidad térmica y mejoras en el comportamiento mecánico.

La gran desventaja de los CNT son los altos costos asociados a los procesos y materias primas que se usan para su obtención, lo que los convierte en un nanomaterial de elevado costo comercial, que puede variar desde 8 hasta 170 US\$ el gramo⁶⁷, dependiendo de sus características y propiedades. Esto restringe el uso de los CNT en el desarrollo de nanocompuestos, lo que ha motivado conseguir materiales de similares propiedades, pero que sean posibles de obtener desde fuentes naturales y vía métodos más económicos. Es así como surge el estudio y desarrollo de la obtención de grafeno, a partir de grafito.

1.1.6.1.2 Grafito y grafeno

El grafito es un alótropo del carbono, que está formado por un apilamiento de láminas de grafeno, agregadas de forma ordenada una sobre otra. En la naturaleza es posible encontrarlo en lo que se conoce como morfología de escamas. Cada una de estas escamas posee numerosas otras láminas apiladas, con espesores de aproximadamente 2 nm, las cuales están separadas

por una distancia que puede variar entre 7 a 16 Å. Dentro de cada una de estas láminas, es posible encontrar las unidades de grafeno, con un espaciamiento no menor a 3,5 Å. La Figura 1.20 muestra una representación de la estructura de grafito⁶⁸.

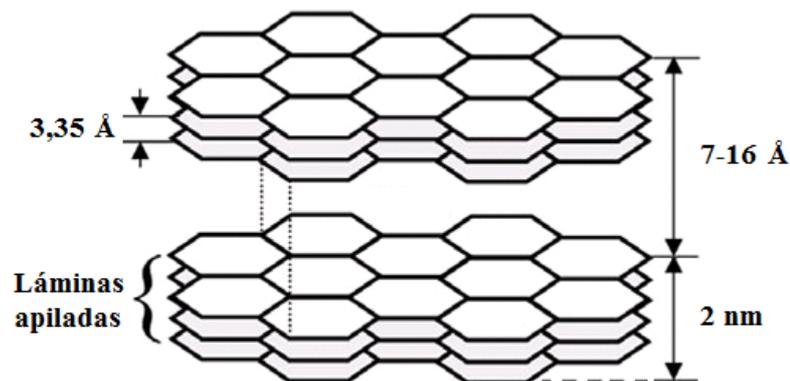


Figura 1.20. Estructura laminar del grafito⁶⁸.

Las láminas de grafito están formadas por una red de carbonos con hibridación sp^2 , por lo tanto, cada carbono puede generar tres enlaces covalentes tipo σ , los cuales forman la característica red de hexágonos. El cuarto electrón de valencia que posee el carbono, se encuentra deslocalizado a través de los enlaces π conjugados, a lo largo y ancho de toda la lámina. Este fenómeno permite que el grafito pueda conducir la electricidad, llegando a valores de 10^4 S/cm. Otras propiedades interesantes del grafito, son su excelente estabilidad y conductividad térmica, al igual que los CNT.

Debido a su estructura laminar y débiles interacciones de tipo van der Waals, que se producen entre las capas de carbono, grafito presenta un alto grado de anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían dependiendo de la dirección en que estas sean medidas, aunque la existencia de electrones π entre las capas de grafito, le permiten mantener la conductividad eléctrica en diferentes direcciones.

Pese a esta interesante propiedad, el grafito ha sido poco utilizado como relleno para conseguir polímeros conductores, debido a que son necesarios porcentajes muy elevados de carga, para lograr una conductividad importante, ya que ha sido incorporado con un tamaño de partícula micrométrico⁶⁹⁻⁷³. Además, los estudios se han enfocado únicamente en las propiedades eléctricas, dejando de lado la evaluación de propiedades interesantes en este tipo de materiales, como la estabilidad térmica y el comportamiento mecánico.

Grafito retoma el interés científico gracias al descubrimiento de grafeno. Los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov, de la Universidad de Manchester, obtuvieron el Premio Nóbel de Física el año 2010, por sus experiencias innovadoras en relación a este material. Una lámina de grafeno con apenas un átomo de espesor, resultó tener excelentes propiedades mecánicas, transformándose en uno de los materiales más fuertes conocidos^{74,75}, siendo comparable incluso con el diamante. Entre otras propiedades relevantes de este material, se encuentran su elevadas conductividades eléctrica ($\sim 6 \cdot 10^3$ S/cm) y térmica (~ 5000 W/m.K) y gran área superficial, que supera los 2500 m²/g⁷⁶, haciéndolo un material sumamente atractivo en áreas como la industria electrónica e ingeniería de materiales y, evidentemente, para su uso como nanopartículas en la generación de nanocompuestos poliméricos, apuntando a reemplazar los costosos nanotubos de carbono.

Actualmente existen varios métodos para obtener grafeno de modo sintético, como el depósito químico desde vapor (CVD), el crecimiento epitaxial sobre superficies metálicas o la reducción de monóxido de carbono^{61,77,78}. Estos métodos permiten obtener grafeno de alta pureza y libre de defectos, pero presentan la desventaja de una producción a muy baja escala, por lo que son utilizados principalmente, para el estudio de propiedades y caracterización. Debido a esto, la forma más investigada para la producción de grafeno es a partir de su fuente natural, el grafito.

Los métodos para obtener grafeno a partir de grafito consisten básicamente en separar las láminas de grafito, lo más eficazmente posible, de modo de llegar a un mínimo tamaño de partícula requerido (espesor de láminas). Este proceso se conoce como exfoliación del grafito. Desde el notable descubrimiento de Geim y Novoselov en el año 2004, donde la monocapa de grafeno se obtiene a través de exfoliación mecánica, por intermedio del uso de cinta adhesiva (método “Scotch-tape”)^{79,80}, los métodos actualmente empleados consisten en tratamientos químicos y físicos, que permiten una eficiente exfoliación, para obtener láminas de grafito de espesor nanométrico y en una escala de producción mucho mayor.

Uno de los métodos comúnmente empleado para exfoliar grafito, es a partir de la obtención del denominado grafito intercalado (GIC), para su posterior expansión térmica⁸¹⁻⁸⁵. La metodología consiste en mezclar el grafito con ácido sulfúrico y nítrico (agentes intercalantes), los cuales son capaces de romper las interacciones de van der Waals y penetrar entre las láminas de grafeno. Posteriormente, un tratamiento térmico a alta velocidad y elevadas temperaturas (600–1000 °C) -que se conoce como un “choque térmico”-, genera la expansión del grafito, debido a la liberación violenta de los gases producidos por la descomposición de los agentes intercalantes. El grafito expandido obtenido por este método, posee un espaciado interlaminar que puede ser centenas de veces mayor al de grafito natural. Finalmente, para aumentar la exfoliación de grafito expandido, se aplica un tratamiento en un baño de ultrasonido, lo que genera una separación aún mayor de las láminas, llegando a lo que se conoce como nanoláminas de grafito (GNS, del inglés *graphite nanosheets*), que son pequeños agregados de láminas de grafeno de espesor nanométrico. La figura 1.21 ilustra un esquema de la obtención de GNS, por el método recién descrito⁸⁶.

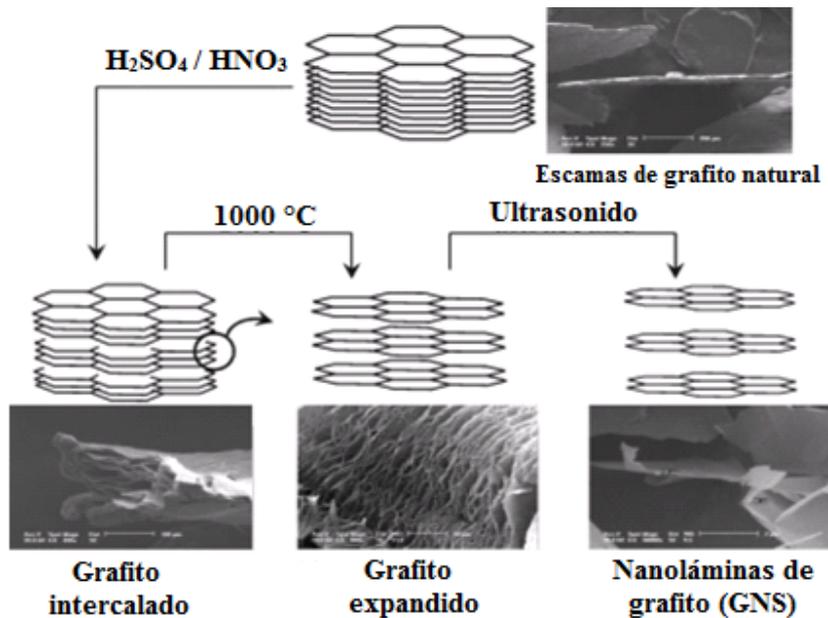


Figura 1.21. Obtención de GNS vía expansión térmica⁸⁶.

Otro método comúnmente utilizado para exfoliar grafito es el de la expansión y reducción térmica de óxido de grafeno (GO). Este método es muy similar al descrito anteriormente, con la diferencia que en la etapa de intercalación de grafito se utilizan, además de los ácidos fuertes (H_2SO_4 , HNO_3), agentes oxidantes, como KMnO_4 , NaClO_3 , KClO_3 o NaNO_2 , para generar el GO.

El GO es esencialmente una hoja de grafeno oxidado, que se encuentra altamente funcionalizada (Figura 1.22). En su estructura, es posible encontrar grupos funcionales, como: hidroxilo, epóxido, ácido carboxílico, cetonas y ésteres cíclicos^{87,88}, los cuales además, son responsables de que las láminas de grafeno se encuentren separadas a una distancia mayor que en el grafito natural. El GO deja de ser un material conductor⁸⁹, ya que posee un carácter sp^2 mucho menor que el grafito, debido a que la presencia de estos grupos funcionales (sp^3), interrumpen la conjugación de los carbonos y la deslocalización de electrones π .

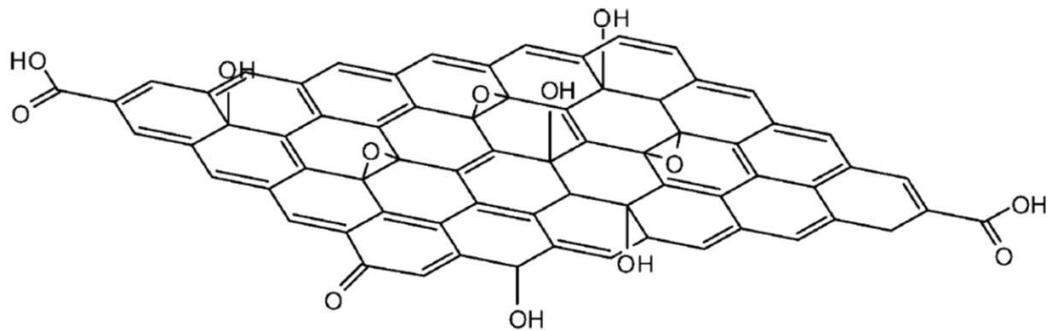


Figura 1.22. Óxido de grafito (GO)⁹⁰

La expansión de GO se genera al igual que el método anterior por un choque térmico (600-1000 °C), el cual provoca simultáneamente la expansión y reducción del GO, ya que los grupos funcionales se descomponen en moléculas gaseosas (CO₂, CO y H₂O), generando finalmente un grafito altamente exfoliado, el cual posee características muy similares a GNS, pero que en literatura, cuando se obtiene por este método, se conoce como óxido de grafito térmicamente reducido⁹¹⁻⁹⁴.

Los métodos de expansión de grafito generan productos de características muy similares: ambos corresponden a láminas de grafito expandidas, de espesor nanométrico y sus características pueden variar según algunas condiciones experimentales, durante su obtención. El espaciamiento entre las láminas y espesor conseguido, depende de la eficacia de tratamiento térmico y para el caso del GO, un parámetro que indica si la reducción fue realizada de manera significativa, es la relación carbono:oxígeno, que puede variar según la temperatura aplicada en el choque térmico^{93,95}.

Actualmente, en la literatura no existe consenso acerca de la forma correcta para referirse a este tipo de nanopartículas, ya que algunos autores se refieren directamente como “grafeno”, a pesar de que no es posible su obtención como unidades aisladas a través de estos métodos de expansión térmica, mientras otros autores las llaman “TRG” o “TrGO”, que significa óxido de grafito

térmicamente reducido, o bien de su forma más general: nanoláminas de grafito (GNS).

1.1.6.2 Nanocompuestos PP/GNS

Como fue mencionado en este capítulo, durante los últimos años, PP ha tenido una gran evolución, con respecto a su síntesis e implementación en nuevas aplicaciones, como un polímero de alta eficiencia. Gran parte de este desarrollo se debe a su uso como matriz base para la preparación de nanocompuestos. Dentro de este ámbito, las nanoestructuras de carbono conllevan una gran cantidad de estudios, para mejorar y añadir nuevas propiedades. Nanocompuestos con cargas de grafito^{96,97}, GO^{98,99}, NTC¹⁰⁰⁻¹⁰² y GNS¹⁰³⁻¹⁰⁵ han sido incorporados sobre la matriz de PP, a través de distintos métodos de preparación. En general, los estudios concuerdan en que se logra un mejoramiento mecánico y térmico de estos nuevos materiales y también se estudia la permeabilidad a determinados gases (propiedades barrera) y propiedades eléctricas.

En lo que respecta a trabajos sobre nanocompuestos con PP isostático, nuestro grupo de investigación ha estudiado la incorporación GNS vía polimerización *in situ*, utilizando catalizadores metalocénicos¹⁰⁵. El estudio demuestra la buena compatibilidad que existe entre carga y matriz polimérica, además de una homogénea dispersión de las partículas. Por otro lado, interesantes cambios en la temperatura de cristalización son provocados por causa de nanoláminas de GNS incorporadas. Con respecto a las propiedades eléctricas, es posible transformar este material aislante en un semiconductor. También se registraron las esperadas mejoras en cuanto a estabilidad térmica, obteniéndose aumentos significativos en temperatura de degradación, concorde al porcentaje de GNS adicionado. Sin embargo, se debe tener en cuenta que una propiedad que también se incorpora al nanocompuesto, es la rigidez, propia de grafeno. Es por eso que, a mayores porcentajes de carga, PP va adquiriendo esta propiedad,

transformándose en un material más rígido y sumamente quebradizo, desventaja que puede limitar de manera importante sus potenciales aplicaciones.

1.1.6.3 Nanoestructuras de sílice

Entre las nanopartículas de naturaleza inorgánica que han sido utilizadas para la preparación de nanocompuestos, se encuentran las sílices de origen natural, como las arcillas y las sintéticas (dióxido de silicio, SiO_2), que se obtienen principalmente vía el método sol-gel. En ambos casos, existen numerosos estudios de su utilización como carga, sobre distintos tipos de matrices poliméricas¹⁰⁶, apuntando principalmente a la mejora del comportamiento mecánico, térmico y las ya mencionadas propiedades barrera¹⁰⁷⁻¹⁰⁹.

1.1.6.3.1 Arcillas

Las arcillas naturales son las que se han utilizado en mayor proporción para la obtención de nanocompuestos, debido a su buena capacidad de exfoliación, alta razón de aspecto (largo/ancho) de las láminas individuales, gran área superficial, abundancia en la naturaleza y bajo costo¹¹⁰. Pertenecen a la familia de los aluminosilicatos y poseen una estructura de láminas de espesor nanométrico, apiladas unas sobre otras.

Una de las arcillas más estudiadas es la montmorillonita (MMT). Su estructura consiste en dos capas tetraédricas de óxido de silicio (SiO_5^{-2}) y una capa central octaédrica de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$) (Figura 1.23)^{53,108}. Cada lámina de arcilla tiene un espesor de 1 nm y su largo puede variar desde 50 a 500 nm. En el espacio interlaminar hay cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , los cuales pueden ser sustituidos por otros cationes, ya que las arcillas poseen una gran capacidad de intercambio catiónico.

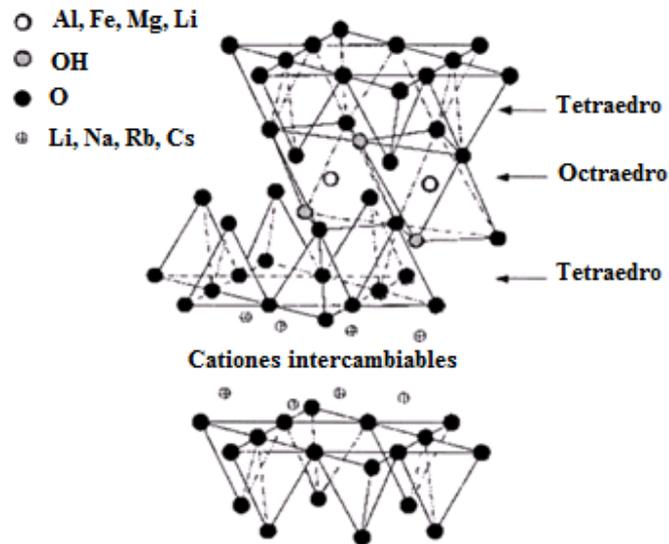


Figura 1.23. Estructura de arcilla natural (motmorillonita)^{53,108}.

Al igual que en todos los compósitos, las propiedades de los polímeros mejoran cuando las láminas de arcilla están distribuidas de una manera homogénea dentro de la matriz, es decir, con una buena dispersión. Por lo tanto, las arcillas deben ser exfoliadas, de modo de conseguir una separación interlaminar adecuada, para que las cadenas de polímero fluyan entre ellas. Otro problema que dificulta la dispersión de las arcillas, se debe a que al tratarse de compuestos iónicos de naturaleza hidrofílica y polar, no presentan una buena compatibilidad con la mayoría de las poliolefinas (apolares). Por este motivo, es necesario someterlas a un proceso de modificación, que consiste en intercambiar los cationes interlaminares por compuestos orgánicos, denominados modificadores o compatibilizantes. Los modificadores más utilizados corresponden a sales de alquil-amonio o fosfonio cuaternarias, las cuales poseen cadenas carbonadas extensas en sus grupos alquilo, por lo que su inserción permite disminuir la atracción entre las láminas de arcilla, generando el espacio adecuado para que las cadenas del polímero ingresen, otorgándole además un carácter hidrofóbico y menor polaridad, aumentando así

la compatibilidad con la matriz polimérica^{107,108,111-114}. Este proceso se conoce como modificación de arcilla por intercambio catiónico (Figura 1.24).

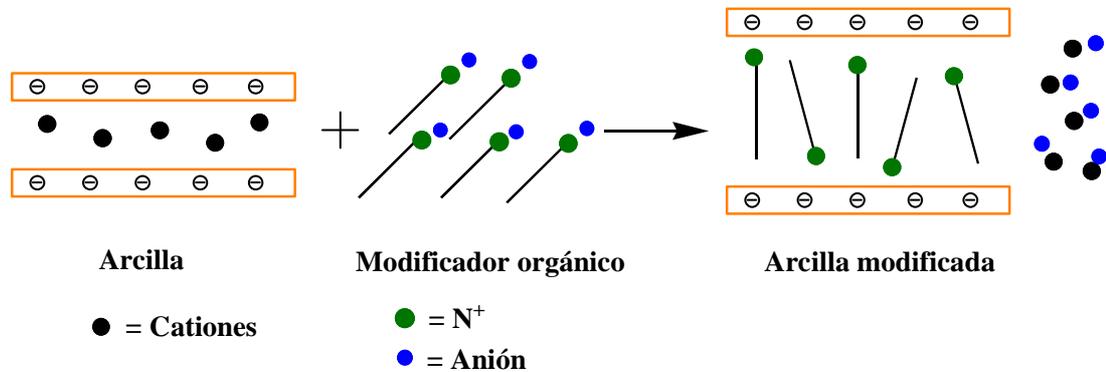


Figura 1.24. Esquema de modificación de una arcilla por intercambio catiónico.

Adicionar arcillas naturales modificadas a matrices poliméricas, permite la producción de nanocompuestos de calidad, sin embargo, estas nanopartículas están limitadas por la forma y dimensiones que presentan naturalmente, lo que impide que variables importantes, como la morfología y tamaño, puedan ser modificadas para estudiar su efecto en las propiedades de los polímeros.

1.1.6.3.2 Sílice sintética

El desarrollo de la nanotecnología ha generado grandes avances en cuanto a la obtención y caracterización de nanopartículas, permitiendo controlar la morfología y tamaño de estas, por medio del desarrollo y optimización de los métodos de síntesis. Con respecto a la obtención de nanopartículas de sílice, actualmente existe el método sol-gel, que es muy versátil para la síntesis de nanopartículas, ya que permite la obtención de esferas^{54,115-118}, láminas^{119,120} y fibras^{121,122}, controlando eficientemente la morfología y tamaño de estas.

La síntesis por método sol-gel consiste en la policondensación de un alcóxido de silicio, debido a su reacción de hidrólisis, la cual puede ser catalizada por un ácido o una base. La particularidad de este método es que esta reacción ocurre

controladamente, en un medio de reacción determinado y condiciones experimentales específicas, según la morfología deseada. El proceso se puede describir como la formación de una red inorgánica de SiO_2 , a través de una suspensión coloidal de oligómeros (sol) y su posterior gelación, para formar la red en una fase líquida continua (gel)^{116,123}. Uno de los alcóxidos más utilizados en este método es el tetraetilortosilicato (TEOS). La Figura 1.25 presenta la reacción de hidrólisis de TEOs para la síntesis de sílice, vía sol-gel.

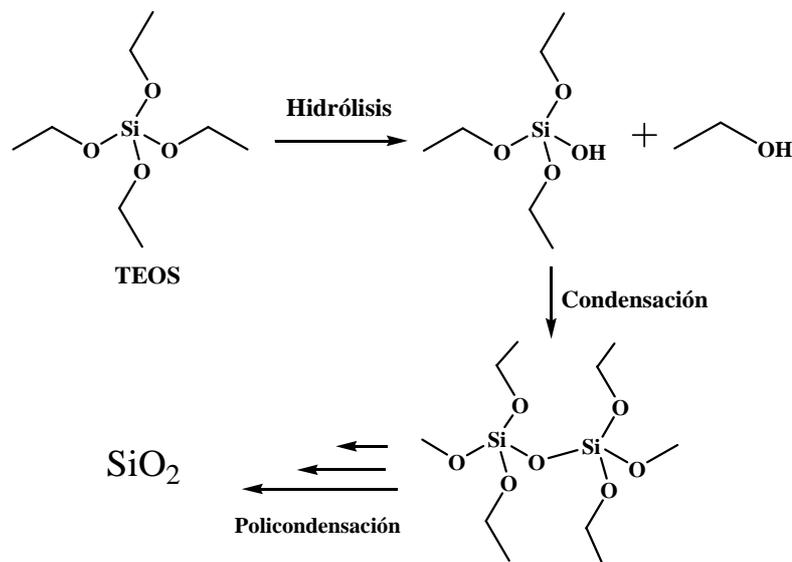


Figura 1.25. Reacción de hidrólisis y policondensación de TEOs.

Como se mencionó anteriormente, el control de las condiciones de reacción es un factor muy importante en el método sol-gel, ya que de esto depende el tipo y tamaño de partícula que será obtenido. Por ejemplo, en el caso de nanopartículas esféricas, el tamaño puede ser controlado según el pH del medio de reacción, debido a que influye en la solubilidad del alcóxido y también de la sílice en crecimiento, favoreciendo o limitando la precipitación de las especies y, por lo tanto, controlando el crecimiento de las partículas. Para el caso de la sílice de forma laminar o de fibra, generalmente se adicionan diferentes tipos de agentes surfactantes que, a través de la formación de micelas, controlan el crecimiento de la sílice en el medio de reacción.

1.1.6.3.3 Materiales micro- y mesoporosos

Generalmente, la sílice es conocida por ser un material altamente poroso y de un ordenamiento molecular mayoritariamente amorfo. Sin embargo, la inclusión de átomos de Al a la estructura de red de sílice, genera los denominados aluminosilicatos. Estos pueden presentar un elevado orden estructural, con geometrías moleculares definidas, estables y cristalinas que, además, poseen poros de diámetro definido, o con una estrecha distribución de sus tamaños. Es así como actualmente existe una clasificación para este tipo de materiales, los cuales pueden ser denominados microporosos, cuando poseen un tamaño de poro de hasta 2 nm de diámetro, mesoporosos -entre 2 y 50 nm- y para tamaños de poro superior, se les denomina macroporosos¹²⁴.

Una de las familias de materiales microporosos más importantes son las zeolitas: las hay de origen natural (mineral), o sintético. Su estructura corresponde a tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , que se encuentran interconectados, formando estructuras tridimensionales altamente cristalinas¹²⁵. Las principales características de las zeolitas son su elevada microporosidad, con un diámetro de poro definido, lo que le permite ser utilizadas en diferentes procesos de adsorción de moléculas específicas o en intercambio de cationes, debido a que poseen una gran selectividad, por ejemplo, en procesos de purificación. Además, su elevada área superficial, estabilidad térmica e inercia química, les permite ser utilizadas también en una serie de procesos catalíticos, como por ejemplo, la pirólisis y craqueo de hidrocarburos y también como soporte de otros catalizadores heterogéneos, en diferentes reacciones en fase gaseosa^{124,126}.

Una desventaja que presentan las zeolitas, es que debido a su reducido tamaño de poro, las dificultades difusionales pueden ser muy importantes, siendo esto una limitante para aplicaciones que involucren moléculas de mayor tamaño, razón que motivó el desarrollo de materiales con una porosidad de mayor tamaño, como los mesoporosos¹²⁷.

Entre los materiales mesoporosos, es posible encontrar diversos compuestos que cumplen con las características de porosidad necesarias para pertenecer a esta clasificación, como por ejemplo, algunos materiales basados en óxidos metálicos (ZnO , Al_2O_3 , SnO_2 , Fe_3O_4 , TiO_2)¹²⁸⁻¹³². Sin embargo, uno de los materiales mesoporosos actualmente más importante y de mayor trayectoria, se encuentra la sílice mesoporosa. Esta última, a pesar de ser denominada un tipo de sílice, al igual que las zeolitas, pertenece a la familia de los aluminosilicatos. Ambas poseen similares características, con la diferencia que la sílice mesoporosa es únicamente de origen sintético, con una menor cristalinidad y mayor diámetro de poro.

El descubrimiento de los materiales mesoporosos basados en sílice comienza cuando investigadores de la corporación "Mobil Oil R & D" publicaron la síntesis de un grupo de materiales denominados como M41S, sintetizados con surfactantes del tipo alquiltrimetilamonio^{133,134}. La principal aplicación de este tipo de materiales era principalmente como tamices moleculares.

La síntesis de sílice mesoporosa ha evolucionado a lo largo del tiempo, pero puede ser explicada en términos generales, como la combinación de las cantidades apropiadas de una fuente de silicio como el TEOS, más una fuente de aluminio como el aluminato de sodio y el uso de surfactantes adecuados, para el control morfológico, generalmente un haluro de alquiltrimetilamonio. Si bien el control de estos parámetros de síntesis permite que hoy en día sea posible la obtención de diferentes tipos de sílices mesoporosa, en cuanto a tamaño de poro y geométrica, en literatura destaca principalmente la sílice del tipo MCM-41, la cual se caracteriza por tener poros muy regulares y ordenados, en forma hexagonal (MCM-41) (Figura 1.26).



Figura 1.26. Estructura de sílice mesoporosa MCM-41¹³⁵.

La MCM-41 puede tener diferentes tamaños en su porosidad (entre 12 y 100 Å), dependiendo de las condiciones durante su síntesis, como la relación Si/Al, temperatura y principalmente la concentración de surfactante, ya que la acción de las micelas es el factor responsable de la formación de los canales de porosidad en forma hexagonal.

Existen dos propuestas acerca de cómo puede ocurrir este proceso (Figura 1.27). La primera, propone que las micelas recién formadas interactúan para ordenarse como una red hexagonal, antes de la formación de silicato, el cual crecerá entremedio de estas. La segunda forma, propone que el ordenamiento ocurre cuando el silicato ya ha crecido en el exterior de las micelas, generando la atracción necesaria para ordenarse en forma hexagonal¹³⁵.

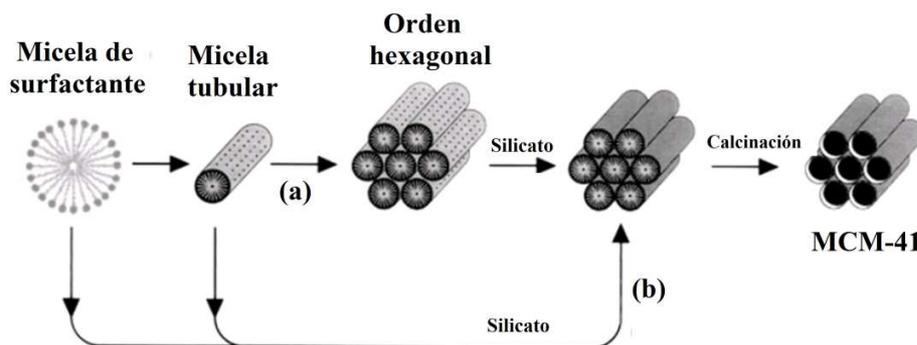


Figura 1.27. Formación de MCM-41 por acción de un surfactante: (a) ordenamiento hexagonal por atracción entre micelas; (b) iniciado por adición del silicato¹³⁵.

Las aplicaciones de las sílices mesoporosas apuntaban inicialmente a mejorar algunos procesos catalíticos, en los cuales se utilizaban zeolitas, o bien nuevos procesos, donde se requiera de una porosidad de mayor tamaño. Sin embargo, el interés que involucra a los materiales mesoporosos en esta tesis, se debe a estudios más recientes, en que estos materiales, como por ejemplo la MCM-41, han sido utilizados como carga en la generación de compósitos¹³⁶ y también como soporte de sistemas catalíticos metalocénicos, para la polimerización de olefinas. Ya que estos materiales mesoporosos poseen características ideales en su superficie, para reaccionar con los complejos metalocénicos (reacción de impregnación), permitiendo el estudio de la polimerización en fase heterogénea¹²⁶.

1.1.7 Catalizadores metallocenos soportados

La mayoría de las investigaciones relacionadas con los catalizadores metalocénicos, se centra en la catálisis homogénea. A partir de esta, se ha logrado la gran mayoría de los avances y buenos resultados con respecto al control estereoquímico y elevada actividad catalítica (Sección 1.1.3.2).

De manera similar como ocurriera con los catalizadores Ziegler-Natta, que evolucionaron a nuevas generaciones, introduciendo el concepto de catálisis heterogénea, al utilizar estos catalizadores soportados sobre una fase inorgánica, los metallocenos también han incursionado en este ámbito, buscando algunas mejoras, como en el control cinético y carácter exotérmico de las polimerizaciones, problemas de residuos por uso de cocatalizador y la elevada concentración necesaria de este, para lograr máximos rendimientos. También, por medio de la heterogeneización de los catalizadores, se busca un control de la morfología del producto, que permita un procesamiento facilitado y menor ensuciamiento del reactor.

1.1.7.1 Soportes de sílice

Los soportes para catalizadores metalocénicos deben presentar las típicas características que deben tener habitualmente todos los soportes de sistemas catalíticos heterogéneos, como un área superficial elevada, buena estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas e inercia química bajo condiciones de reacción y procesamiento.

Los soportes más utilizados y con mejores características para catalizadores metalocénicos, son los basados en sílice, ya sean de diferentes tipos, como silicatos microporosos (zeolitas)^{137,138}, sílice comercial¹³⁹, nanopartículas sintéticas^{140,141} y mesoporosas¹⁴²⁻¹⁴⁸. Estos materiales resultan ser muy adecuados para soportar los catalizadores, ya que poseen grupos silanol superficiales ($\equiv\text{Si-OH}$), los cuales son necesarios para soportar químicamente el metaloceno sobre el soporte. En la superficie de la sílice es posible encontrar una gran concentración de estos grupos, los cuales según su estructura pueden ser clasificados como pares vecinales, geminales o aislados (Figura 1.28).

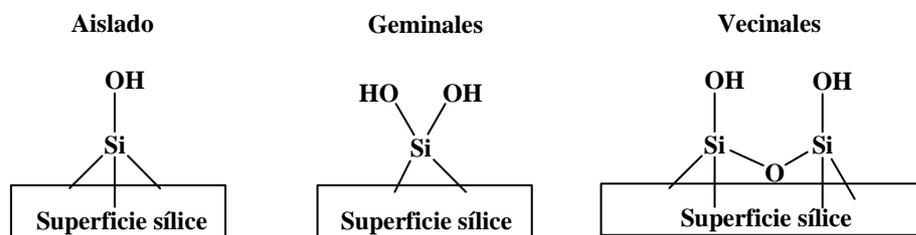


Figura 1.28. Clasificación de pares de grupos silanol.

Los grupos silanol son también los responsables de que la superficie de la sílice sea altamente hidrofílica, lo que sumado a una elevada porosidad y área superficial, hacen que este sea un material altamente higroscópico, por lo que es necesario secarla adecuadamente para que pueda ser utilizada como soporte, ya que la humedad desactiva los catalizadores metalocenos. La adsorción física del agua sobre la superficie de sílice puede retirarse mediante calentamiento entre 100-200 °C, pero si este continúa a temperaturas mayores,

la sílice reduce el número de grupos silanol en la superficie, debido a la condensación de estos (principalmente grupos vecinales). Así mismo, si la temperatura se incrementa entre 600-800 °C puede ocurrir una deshidroxilación casi completa¹⁴¹ (Figura 1.29).

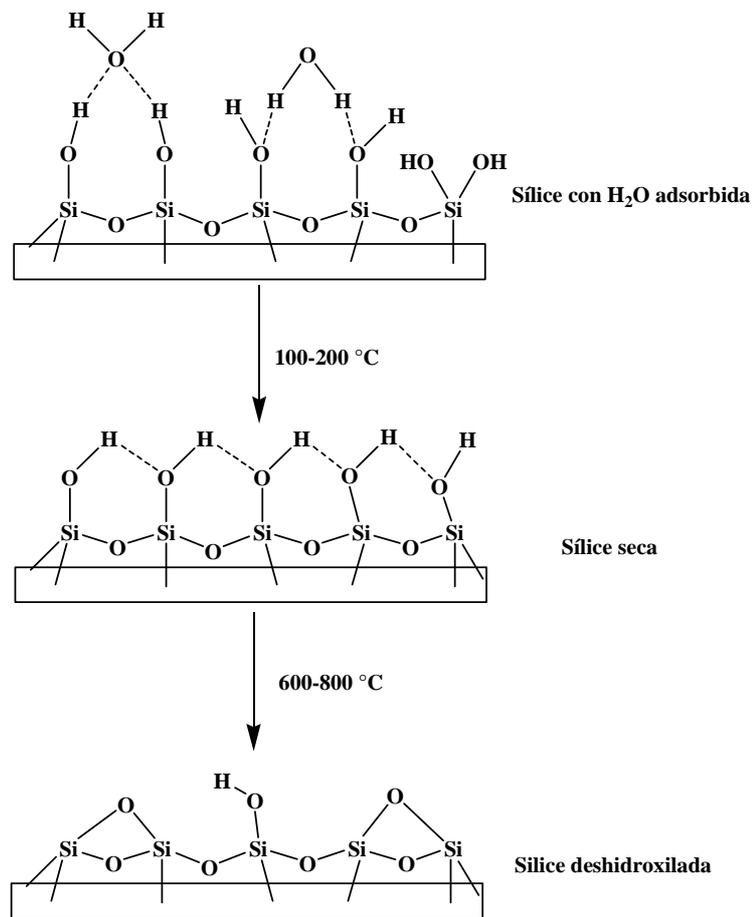


Figura 1.29. Modificación superficial de sílice con tratamiento térmico¹⁴¹.

Un adecuado control del tratamiento térmico permite modificar superficialmente la sílice, de modo de controlar la concentración de grupos silanol. La situación ideal para soportar catalizadores metalocénicos, consiste en que existan solo grupos aislados, pero en una concentración suficiente para soportar la cantidad de catalizador deseada. Por ello, las temperaturas de secado de la sílice con este fin, pueden variar entre 250 y 450 °C, dependiendo del tipo de sílice utilizada y la concentración de grupos silanol superficiales requerida. El

problema que causa la presencia de grupos vecinales, es que estos pueden desactivar el catalizador, por la formación de una especie bidentada con el metaloceno¹⁴⁹ (Figura 1.30).

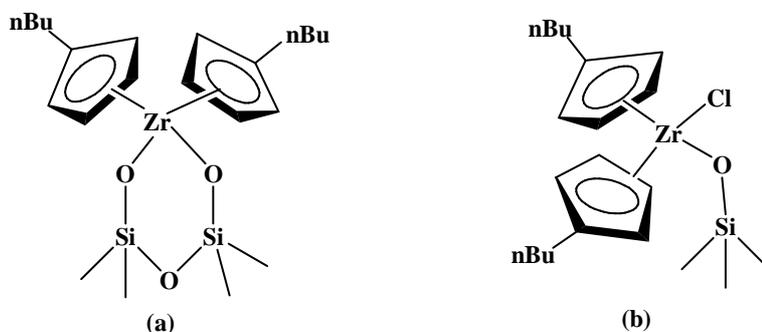


Figura 1.30. Estructura de catalizador metaloceno soportado sobre sílice: (a) especie bidentada inactiva para polimerización; (b) especie monodentada activa para polimerización¹⁴⁹.

1.1.7.2 Métodos de impregnación

Los principales métodos de impregnación de un catalizador metalocénico se describen a continuación.

Impregnación directa: reacción en que el catalizador se ancla directamente a la fase inorgánica, por la reacción de sustitución de uno de los grupos cloruro por un grupo silanol superficial (Figura 1.31).

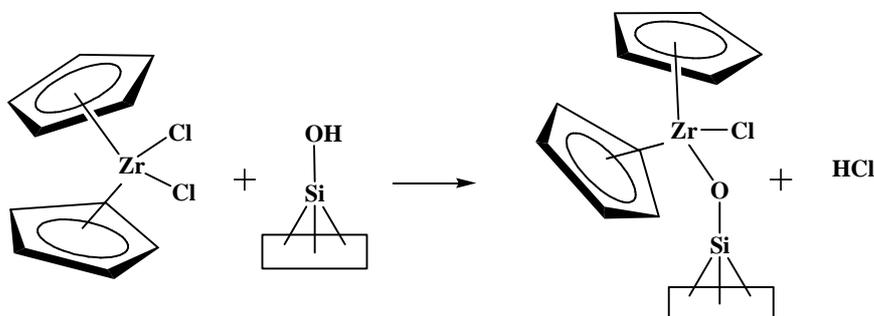


Figura 1.31. Método de impregnación directa.

Impregnación con pretratamiento con MAO: en primer lugar, MAO se inmoviliza sobre la superficie de la sílice, para que en un segundo paso reaccione con el catalizador metaloceno, generando una unión tipo iónica (Figura 1.32).

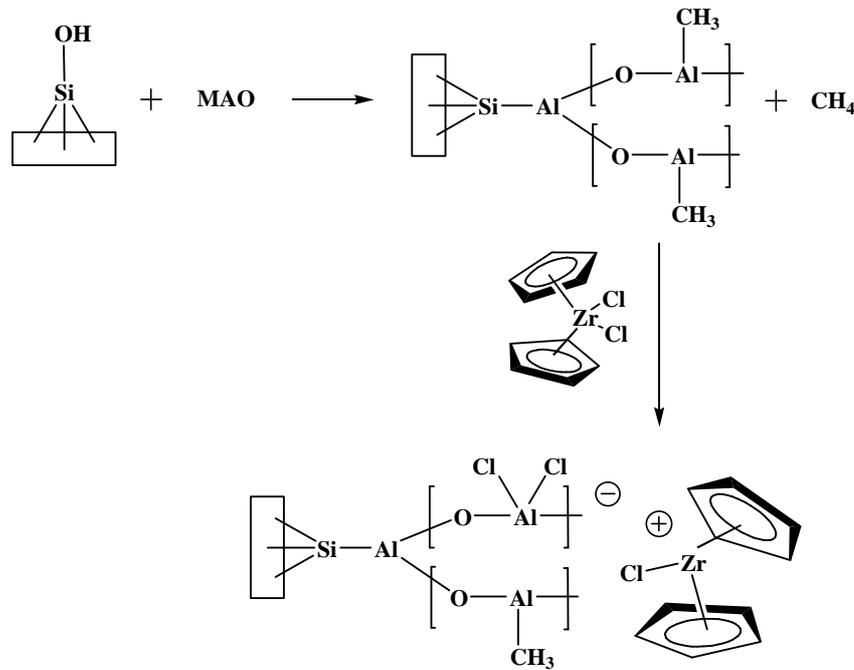


Figura 1.32. Método de impregnación con pretratamiento con MAO.

Ambas metodologías han sido estudiadas utilizando MCM-41 como soporte. Algunos resultados muestran que, mediante el pretratamiento con MAO, la cantidad de catalizador que puede impregnarse aumenta y proporciona una mejor actividad catalítica en la polimerización^{150,151}. Sin embargo, se pueden encontrar excepciones a este comportamiento, dependiendo de la naturaleza de la MCM-41, ya que puede estar compuesta únicamente por SiO₂ o incorporar otros átomos, como Al y Ga en su estructura, lo que cambia algunas características del soporte, como su acidez y tamaños de poro^{143,144}.

Actualmente, no existe una única metodología que asegure el mejor rendimiento catalítico de un metaloceno soportado, ya que esto varía según la naturaleza del soporte y del catalizador, por lo tanto, siempre se deben

optimizar las condiciones, tanto en la reacción de impregnación, como en la posterior polimerización.

Con respecto a la metodología de impregnación, son factores críticos la temperatura de secado del soporte, concentración de catalizador y en caso de pretratamiento, la concentración de MAO utilizada. En el caso de las condiciones de polimerización, la relación Al/Zr y la temperatura de reacción, son los factores más influyentes en la actividad catalítica. Sin embargo, se debe tener en consideración que la actividad catalítica conseguida con estos catalizadores soportados, siempre resulta menor en comparación con la obtenida habitualmente con metallocenos en fase homogénea.

En lo que se refiere a las características y propiedades que se han obtenido en los polímeros sintetizados por la vía heterogénea, se han conseguido interesantes cambios en la morfología del producto, como la síntesis de microcompósitos PE/MCM-41 en forma de fibras¹⁴³. Otros materiales de composición similar han presentado cambios en su comportamiento mecánico y térmico, haciéndose más rígidos y con menores temperaturas de degradación^{146,147}. Por otro lado, diferentes sistemas catalíticos heterogéneos basados en zirconocenos, muestran interesantes aumentos en el peso molecular del polímero, en comparación con la polimerización en fase homogénea¹³⁹.

El desarrollo de catalizadores soportados para polimerización de olefinas, ha evolucionado con la implementación de soportes nanométricos, que han demostrado mejoras con respecto a la actividad catalítica, si se comparan con los de tamaño de partícula micrométrico¹⁵². Recientes trabajos han publicado la obtención de nanopartículas de MCM-41 (NMCM-41)¹⁵³, lo que hace a este tipo de sílice mucho más atractiva para estas aplicaciones, ya que además de tener excelentes características para ser utilizadas como soporte, la NMCM-41 queda incorporada dentro de la matriz polimérica, abriendo la posibilidad de estudiar el material obtenido como un nanocompósito.

1.2 EXPOSICIÓN GENERAL DEL PROBLEMA

Los antecedentes presentados en la sección 1.1 se pueden resumir de forma general, como la evolución que han tenido los materiales poliméricos, específicamente a base de PP, con respecto a su síntesis e implementación en nuevos materiales compuestos. Por otro lado, la nanotecnología también se relaciona con la generación de estos nuevos materiales, ya sea utilizando nanopartículas como refuerzo, o soporte para catalizadores de polimerización. Dentro de este ámbito, surge la motivación por estudiar la modificación de un material tan conocido como PP, con el fin de obtener materiales de propiedades específicas y moduladas, apuntando a la generación de un producto de valor comercial agregado, por medio de la obtención de nanocompósitos, utilizando distintos tipos de nanopartículas, ya sea de naturaleza orgánica (grafito y grafeno) o inorgánica (sílice).

1.2.1 Nanocompósitos PP/GNS

Con respecto a los nanocompósitos utilizando GNS (sección 1.1.6.2), los estudios han demostrado que es un excelente refuerzo, ya que tiene la capacidad de otorgar nuevas propiedades, como la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica a la matriz de PP. Sin embargo, una limitación que poseen estos nanocompósitos, es la pérdida de sus propiedades mecánicas, ya que disminuyen la elasticidad, haciéndose materiales más rígidos y quebradizos, a medida que se les incorpora mayor cantidad de carga, lo que reduce de manera importante sus potenciales aplicaciones. Una ruta interesante para resolver este problema es la modificación de la matriz por medio de la copolimerización de propileno con alfa-olefinas, con el objetivo de modular y mejorar el comportamiento mecánico, sin afectar otras propiedades que puede otorgar GNS.

1.2.2 Nanocompósitos con nanopartículas de sílice

Basándose en los antecedentes y estudios descritos en la sección 1.1.7 acerca del interés científico que existe por generar un sistema con un catalizador metalocénico en fase heterogénea, se propone el estudio de una nueva nanopartícula de sílice del tipo mesoporosa (MCM-41), para ser utilizada en el área de los catalizadores soportados. Esta podría actuar simultáneamente como soporte y carga y, mediante la optimización de las metodologías de impregnación de catalizador sobre el soporte, permitiría la obtención de nanocompósitos PP/NMCM-41.

1.2.3 Hipótesis

- ❖ La síntesis de copolímeros a base de PP y diferentes alfa-olefinas, permitirá obtener matrices poliméricas con propiedades más elastoméricas que PP, para la preparación de nanocompósitos con nanoláminas de grafito, permitiendo generar materiales conductores de electricidad y estabilidad térmica mejorada, sin que las propiedades mecánicas sean afectadas por la adición de carga.

- ❖ El estudio y optimización de diferentes metodologías de impregnación permitirá la preparación de un sistema catalítico soportado, del tipo metaloceno/NMCM-41, el cual será activo en la polimerización de propileno, donde las nanopartículas empleadas actúan simultáneamente como soporte del catalizador y nanocarga.

1.2.4 Esquema general del proyecto

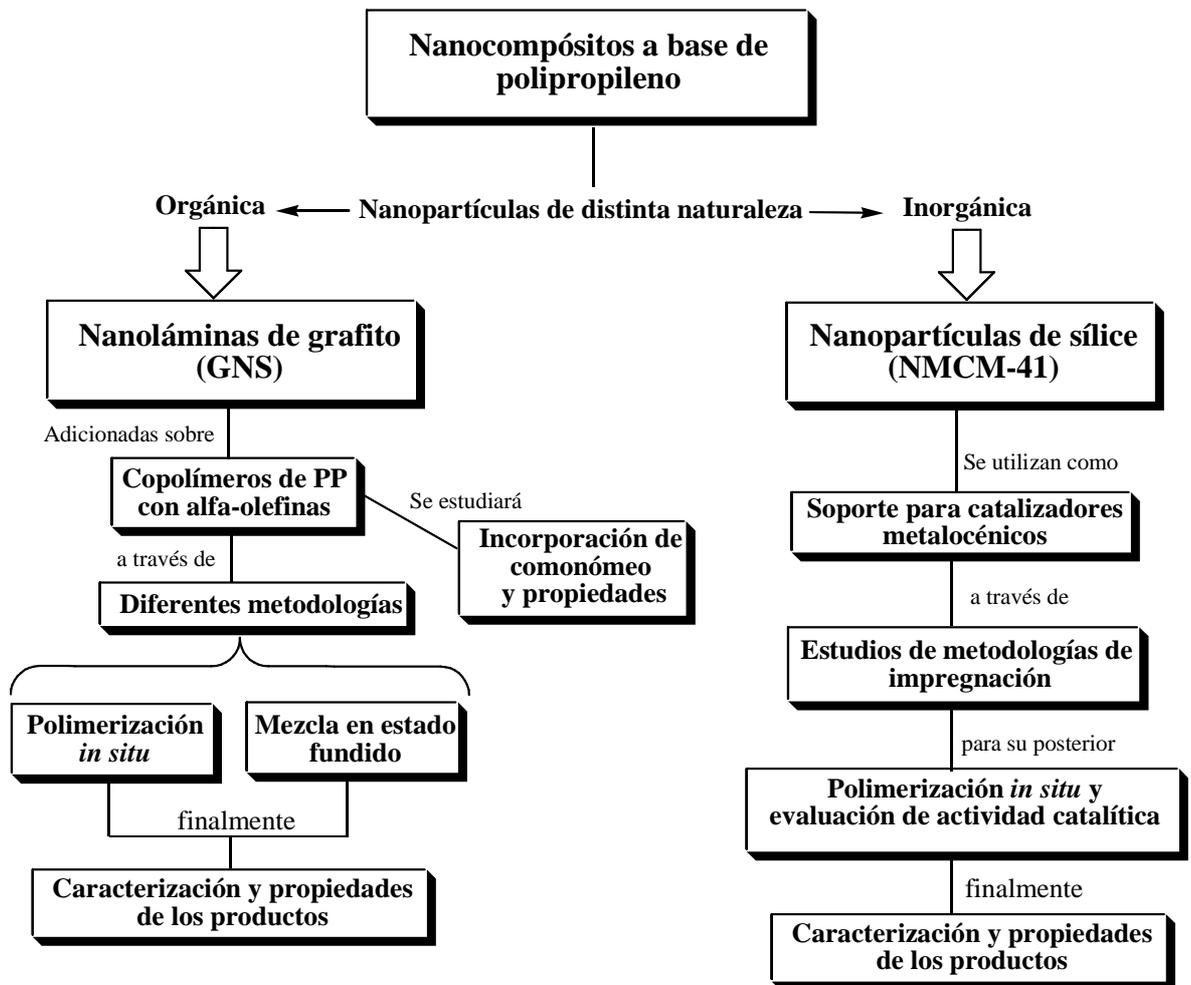


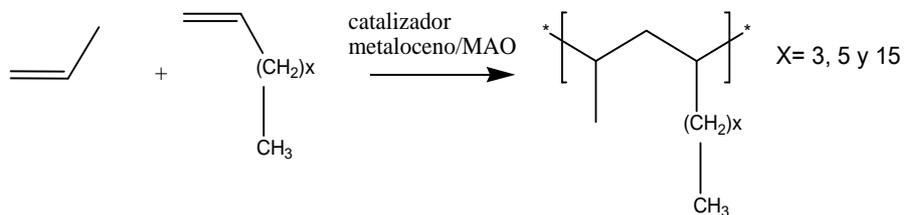
Figura 1.33. Esquema general del proyecto.

1.2.5 Objetivos generales y específicos

1.2.5.1 Obtención de nanocompuestos de copolímeros PP/alfa-olefinas con GNS

Objetivos generales

- Optimizar un sistema catalítico de metalloceno/MAO para la síntesis de copolímeros de PP con alfa-olefinas 1-hexeno, 1-octeno y 1-octadeceno.



- Preparar nanocompuestos vía polimerización *in situ* y mezcla en estado fundido, utilizando los copolímeros de PP y diferentes alfa-olefinas como matrices y GNS como carga.
- Caracterización y medición de propiedades de los materiales obtenidos.

Objetivos específicos

- Obtener nanoláminas de grafito (GNS).
- Caracterizar los copolímeros obtenidos por análisis GPC, DSC y ¹³C-RMN.
- Caracterizar los nanocompuestos obtenidos mediante análisis por DSC, TGA y microscopía electrónica.
- Estudiar las propiedades mecánicas de los copolímeros y nanocompuestos a través de ensayos de tensión vs deformación.
- Estudiar la influencia de diferentes tratamientos térmicos en las propiedades de estos nanocompuestos y caracterizar su cristalinidad, mediante difracción de rayos X.

1.2.5.2 Obtención de nanocompuestos PP/NMCM-41 por medio de un catalizador metalocénico soportado

Objetivos generales

- Soportar el catalizador metalocénico, a través de un método de impregnación.
- Realizar ensayos de polimerización, para estudiar la actividad catalítica y propiedades del producto final.

Objetivos específicos

- Caracterizar nanopartículas de NMCM-41.
- Estudiar y optimizar condiciones de impregnación del catalizador.
- Estudiar y optimizar parámetros de polimerización heterogénea de propileno.
- Caracterizar los nanocompuestos obtenidos, por GPC, DSC, TGA, TEM.

CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Solventes

Tolueno, grado cromatográfico (J.T. Baker); 1,2,4-triclorobenceno, grado cromatográfico (Sigma-Aldrich); acetona, alcohol etílico y metílico, grado técnico.

Gases

Propileno, grado polimerización (99,97 %); procedencia: Petroquim; nitrógeno, grado extra puro (99,995%), procedencia: Linde.

Comonomeros

1-hexeno (97 %); 1-octeno (98 %) y 1-octadeceno (90 %), procedencia: Sigma-Aldrich.

Catalizador y cocatalizador

Metaloceno $\text{rac-Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (Chem-tura). Metilaluminoxano, MAO (Witco, 10 wt% Al, en solución de tolueno)

Nanopartículas

Las nanoláminas de grafeno se obtuvieron y caracterizaron por el procedimiento descrito en literatura^{86,104}. Antes de ser utilizadas, se molieron finamente en un molino analítico y luego se trataron en un baño de ultrasonido, suspendidas en etanol 70% v/v durante 8 h. Finalmente, se secaron en una estufa con vacío, a 80°C por 12 h.

Las nanopartículas de MCM-41 fueron suministradas por el grupo de colaboración a cargo de la Dra. M. Rosario Ribeiro, del Instituto Superior Técnico de la Universidad Técnica de Lisboa, Portugal y se utilizaron como se recibieron. Su síntesis y caracterización se encuentra descrita en literatura⁴².

Otros reactivos

Ácido clorhídrico, grado técnico; sodio metálico y benzofenona, precedencia Sigma-Aldrich.

2.2 METODOLOGÍA

2.2.1 Reacciones de polimerización

Todas las reacciones de homopolimerización, copolimerización, polimerización *in situ* en presencia de GNS como carga y reacciones con catalizadores heterogéneos, fueron realizadas en un reactor Büchi de 1 L de capacidad, que cuenta con un sistema de agitación mecánica, con control de revoluciones y camisa de calefacción conectada a un baño termorregulado (Figura 2.1).

El solvente utilizado es tolueno, el cual es previamente refluído y destilado en presencia de sodio metálico y benzofenona como indicador, al igual que todos los comonómeros líquidos utilizados. La reacción se realiza bajo atmósfera inerte, al igual que la incorporación de los reactivos al reactor, que se realiza por medio de la utilización de jeringas, cánulas y la técnica del *Schlenck*.

Las soluciones de catalizador, MAO y suspensiones de partículas de carga, fueron realizadas dentro de una cámara seca en un sistema *Schlenck*.

Las condiciones de reacción, como temperatura, tiempo, presión de propileno, concentración del catalizador y cocatalizador, fueron ajustadas y optimizadas según los estudios realizados y todas varían y se especifican en la sección de resultados. El volumen total en el reactor es de 0,5 L y la agitación de 1000 rpm.

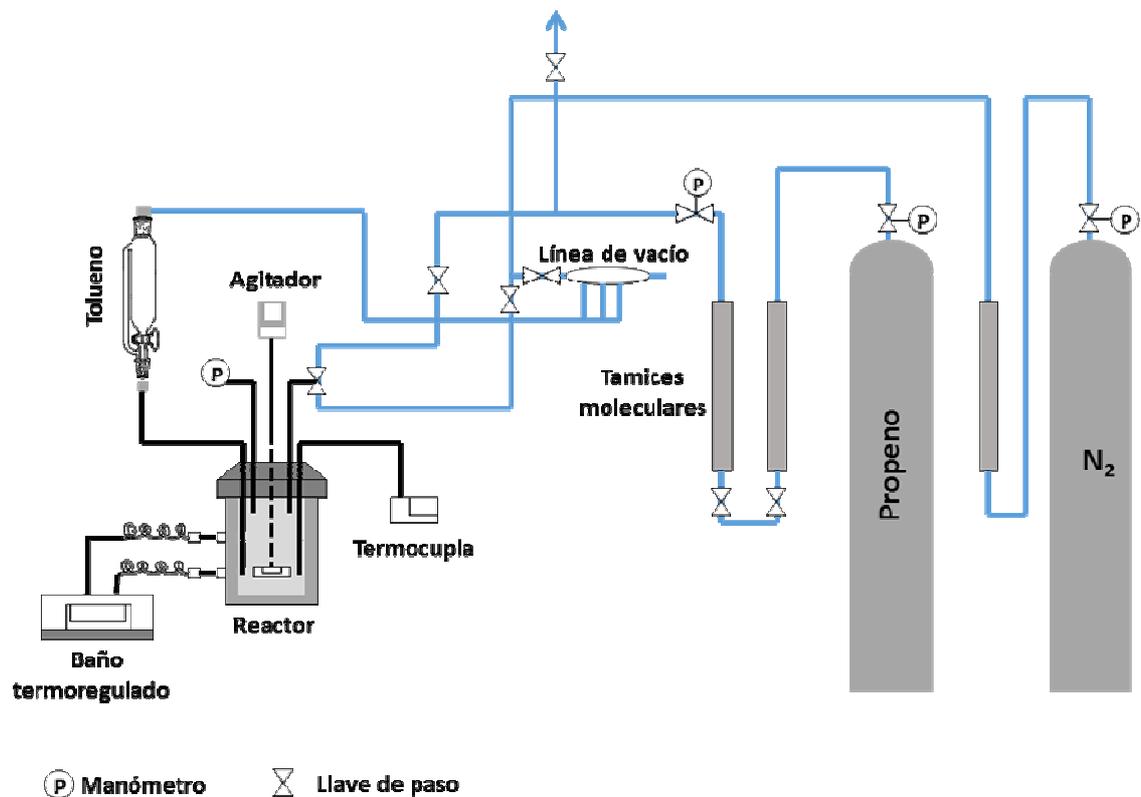


Figura 2.1. Instalación de reactor de polimerización Büchi.

2.2.2 Obtención de nanocompuestos vía polimerización *in situ*

Para las reacciones de polimerización *in situ* se reprodujeron las condiciones ya mencionadas. Además, el grafeno utilizado como carga, previamente fue secado a 120 °C con vacío, para posteriormente preparar suspensiones en tolueno, que serían inyectadas al reactor antes de saturar con gas propileno y la adición del cocatalizador y catalizador.

2.2.3 Obtención de nanocompuestos vía mezcla en estado fundido

Los nanocompuestos obtenidos vía mezcla en estado fundido, fueron preparados en un equipo Brabender Plasticorder, el cual fue operado a una temperatura de 30 °C sobre la fusión de los polímeros. Las mezclas se mantuvieron a 75 rpm, por un tiempo de 10 min.

2.2.4 Preparación de sistema catalítico heterogéneo

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{NMCM-41}$

Método A: las nanopartículas se secan a 400 °C, bajo corriente de nitrógeno y rondas de vacío. Posteriormente, 0,5 g de estas se pusieron en contacto con 1,5 mmol de MAO en una suspensión de tolueno, con agitación durante 16 h. Luego, el sólido se lava con tolueno, para retirar el exceso de MAO y se deja secar bajo corriente de nitrógeno. Las partículas secas impregnadas de MAO se ponen nuevamente en una suspensión de tolueno y en contacto con el catalizador metalocénico (0,7% m/m Zr), con agitación durante 16 h. Posteriormente, se repite el proceso de lavado y secado, esta vez para retirar el exceso de catalizador. El producto obtenido fue caracterizado por ICP y será descrito en las siguientes secciones como **Cat-A**.

Método B: Las nanopartículas se secan a 250 °C, bajo rondas de corriente de nitrógeno y rondas de vacío. Posteriormente, 0,5 g de estas se ponen en contacto con 1,5 mmol de MAO en una suspensión de tolueno, con agitación, durante 16 h. Luego, el sólido se lava y se seca, mediante el procedimiento ya descrito. Posteriormente, las partículas secas se colocan en una suspensión de tolueno y en contacto con el catalizador (0,5 % wt. Zr) con agitación, durante 16 h, para finalmente lavar y secar el sólido. El producto obtenido fue caracterizado por ICP y será descrito en las siguientes secciones como **Cat-B**.

Método C: las nanopartículas de soporte se secan a 250 °C, como se describió anteriormente. Una determinada cantidad de estas es colocada en suspensión sobre tolueno y tratada con ultra sonido, durante 5 min. Paralelamente, la cantidad determinada de catalizador se disuelve en 20 mL de tolueno, al cual se le adiciona el MAO (Al/Zr=150) y se deja con agitación durante 15 min. Posteriormente, se toma una alícuota equivalente a la concentración de catalizador que se desea impregnar y se pone en contacto con las partículas de suspensión de tolueno anteriormente preparada. Se deja con agitación durante 1 h a temperatura ambiente. Una vez finalizada la impregnación, se deja decantar el sólido, para realizar un análisis de polimerización con el sobrenadante, el cual permite descartar la presencia de catalizador disuelto, cuando da negativo. Conocidas las concentraciones a las cual el análisis del sobrenadante da negativo, se puede incorporar el sólido directamente al reactor para la polimerización. El catalizador preparado por este método será descrito como **Cat-C**.

2.3 CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES

2.3.1 Resonancia magnética nuclear de carbono 13 (¹³C-RMN)

La determinación de microestructura e incorporación de los comonómeros se llevó a cabo en un equipo Varian Inova 300, operado a 75 MHz y 130 °C. Las soluciones de las muestras poliméricas fueron preparadas en *o*-diclorobenceno y benceno-d₆ (20 %v/v) en tubos de 5 mm. Los espectros fueron obtenidos con un ángulo de pulso de 74° en un tiempo de adquisición de 1,5 s y un tiempo entre pulsos de 4,0 s. El desplazamiento químico está referenciado sobre TMS.

La tacticidad fue determinada a partir de la señales de los grupos metilo que aparecen en la región entre 19 a 22 ppm, como muestra la Figura 2.2, donde se aprecian las configuraciones meso (m) y racémica (r) de las pentadas correspondientes a 5 carbonos terciarios consecutivos¹⁵⁴.

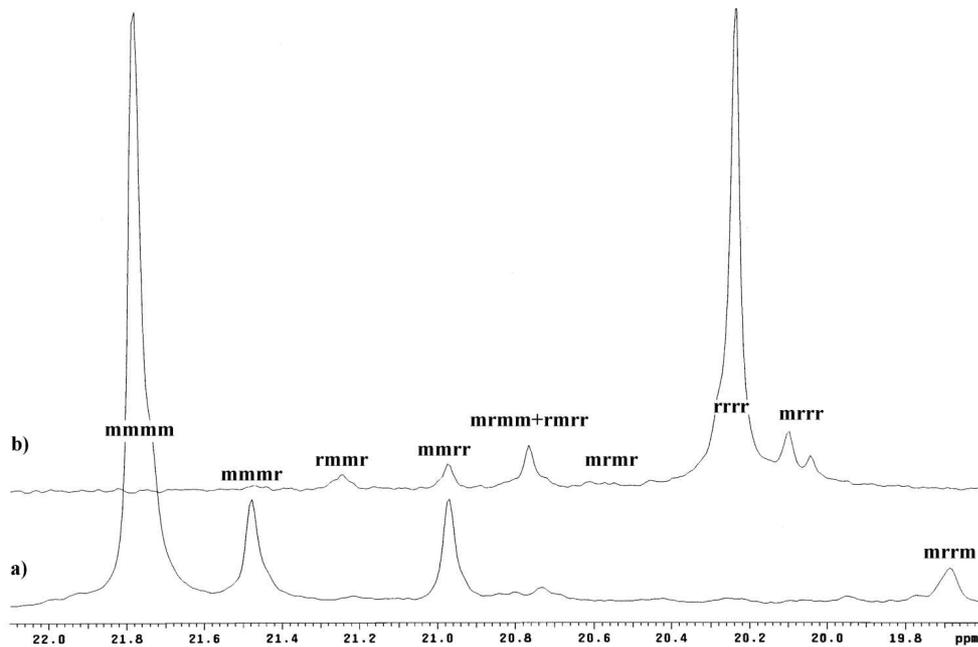


Figura 2.2. Pentadas posibles para PP isotáctico (a) y PP sindiotáctico (b)¹⁵⁴.

Para el cálculo de la tacticidad, primero se suman las integrales de las señales que incluyen cada triada posible (mm, mr y rr):

$$[mm] = mmmm + mmmr + rmmr;$$

$$[mr] = mmmr + rmmr + mmrr + mrrr;$$

$$[rr] = rrrr + rrrm + mrrm.$$

Finalmente, para obtener la fracción representada en cada diada mesomérica [m] o racémica [r], se aplican las siguientes fórmulas:

$$[m] = ([mm] + 1/2[mr]) / ([mm] + [mr] + [rr]) \quad (1)$$

$$[r] = ([rr] + 1/2[mr]) / ([mm] + [mr] + [rr]) \quad (2)$$

Para la determinación de la incorporación de los comonómeros, en las Figuras 2.3 y 2.4 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de ^{13}C -RMN de los copolímeros de PP/1-hexeno y PP/1-octadeceno, respectivamente, con la identificación de las señales correspondientes a los distintos carbonos¹⁵⁵, las cuales se han realizado siguiendo la nomenclatura usada por Usami¹⁵⁶, que se representan en la Tabla 2.1 y de acuerdo a la Figura 2.5

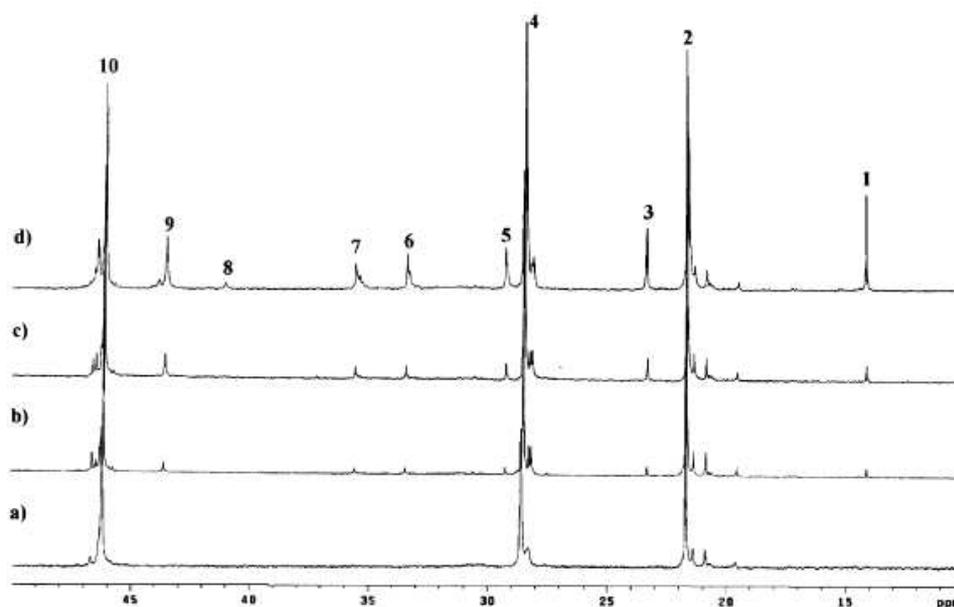


Figura 2.3. Espectro ^{13}C -RMN: a) iPP homopolímero; b, c y d) copolímeros de propileno/1-hexeno con distinta incorporación.

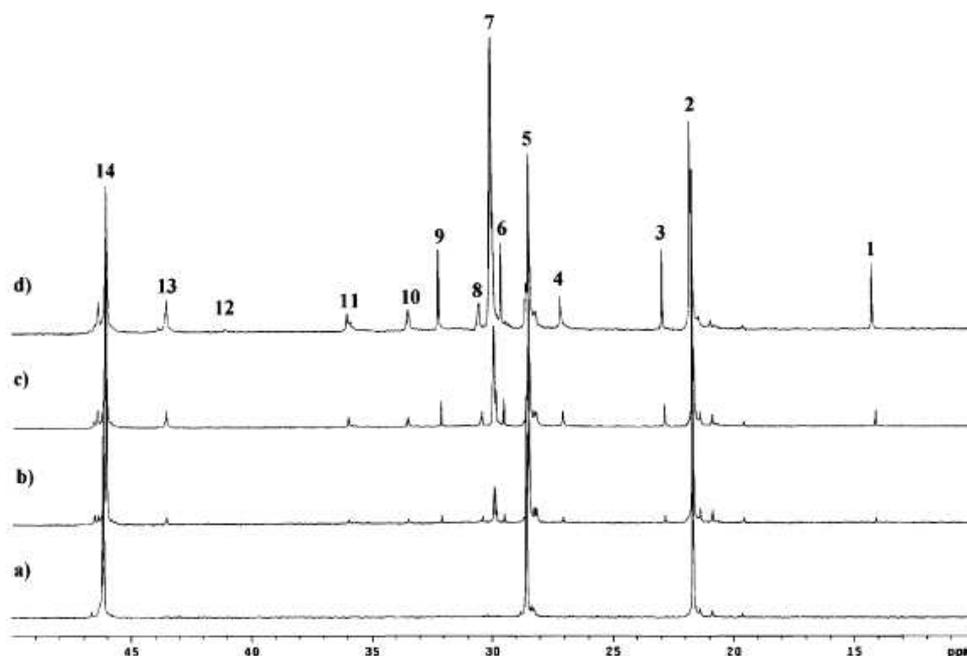


Figura 2.4. Espectros ^{13}C -RMN: a) iPP homopolímero; b, c y d) copolímeros de propileno/1-octadeceno con distinta incorporación.

Tabla 2.1. Correspondencia de la señal con el tipo de carbono.

Señal (Nº)	<u>PP/1-hexeno</u>		<u>PP/1-octadeceno</u>	
	Carbono	Desplazamiento (ppm)	Carbono	Desplazamiento (ppm)
1	1B4	13,86	1B16	13,86
2	1B1	20,61	1B1	20,61
3	2B4	22,90	2B16	22,65
4	brB1	28,38	15B16	27,52
5	3B4	29,96	brB1	28,38
6	brB4	32,91	4B16	29,71
7	4B4	34,72	5-13B16	29,96
8	$\alpha\alpha$ B4B4	39,48	14B16	30,21
9	$\alpha\alpha$ B1B4	41,92	3B16	32,40
10	$\alpha\alpha$ B1	44,36	brB16	32,91
11	-	-	16B16	34,97
12	-	-	$\alpha\alpha$ B16B16	39,48
13	-	-	$\alpha\alpha$ B1B16	41,92
14	-	-	$\alpha\alpha$ B1	44,36

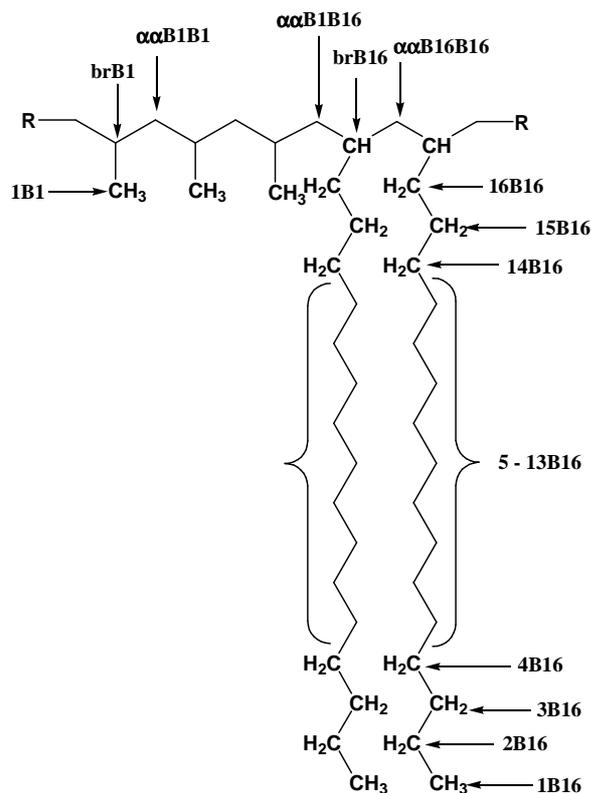


Figura 2.5. Nomenclatura usada por Usami para la identificación de los diferentes tipos de carbono¹⁵⁶.

2.3.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Utilizada para la determinación de los pesos moleculares y su distribución. El equipo utilizado fue un Cromatógrafo Waters Alliance GPC2000, con un detector de índice de refracción, equipado con tres tipos de columnas Styragel (HT3, HT5 y HT6E), calibrado con patrones de poliestireno de peso molecular conocido ($10^3 - 3 \cdot 10^6$ g/mol). La fase móvil fue 1,2,4-triclorobenceno (TBC) y las muestras fueron medidas a 135 °C, con un flujo de 1 mL/min.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

Utilizado para determinar porcentaje de carga por análisis residual y estabilidad térmica de polímeros y nanocompuestos. Equipo: TG 209-F1 Libra (NETZSCH). Los análisis fueron obtenidos a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min entre 25 y 600 °C en atmósfera de nitrógeno.

2.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica se utilizó para la obtención de las temperaturas de fusión, cristalización y fracción cristalina de los polímeros, en un equipo TA Instruments Q100, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min entre - 45 y 200 °C.

La fracción cristalina (f_c) fue calculada según la siguiente ecuación:

$$\% f_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \times 100 \quad (3)$$

donde ΔH_f^0 es la entalpía de fusión de un patrón de PP considerado 100 % cristalino (162 J/g)³³ y ΔH_f la entalpía de fusión de la muestra. Para cálculos de nanocompuestos, el porcentaje de carga fue descontado en el valor de su entalpía.

2.3.5 Preparación de muestras mediante moldeo por compresión

Para el estudio de estos polímeros se moldearon películas de determinados espesores, en una prensa Collin de platos calefaccionados, que operó a 30 °C sobre la temperatura de fusión. A continuación, la muestra es enfriada bajo presión entre platos refrigerados, para su cristalización.

Los polímeros que recibieron un tratamiento térmico se diferencian en la velocidad del enfriamiento de la etapa final. Las muestras enfriadas con una

velocidad rápida, de aproximadamente 50 °C/min, se denominaron **Muestras Q** (del inglés "*Fast quenching*"). El segundo tratamiento térmico corresponde una velocidad de enfriamiento lento, de 2 a 3 °C/min, a las que se denomina **Muestras S**, (del inglés "*slow cooling*").

2.3.6 Ensayos mecánicos de tensión-deformación

Los ensayos mecánicos se realizaron en un dinamómetro Instron 3366, equipado con una célula de carga de 100 N, a una velocidad de estirado de 10 mm/min, con una distancia inicial entre mordazas de 15 mm, a temperatura ambiente.

Para el cálculo del módulo de Young (E), se tomó la pendiente de la zonal lineal del ensayo (zona elástica), siempre menor a un 3 % de elongación.

2.3.7 Difracción de rayos-X

Utilizada para el estudio de la cristalinidad de los polímeros. Los análisis DRX fueron realizados en un difractómetro Bruker D8 Avance, provisto de un detector PSD Vantec. Se utilizó radiación Cu K α ($\lambda = 0,1542$ nm), operando a 40 kV y 40 mA. Las exploraciones se recogieron dentro del intervalo de $2\theta = 1$ a 40° , con un paso de 2θ de $0,024^\circ$, cada 0,2 s.

Para los cálculos de cristalinidad mediante esta técnica, en primer lugar, los difractogramas fueron normalizados, con un valor de área bajo la curva igual a 1, para ángulos de 2θ entre 5 y 35° (normalización interna). Posteriormente, por medio de un ajuste manual, del halo amorfo (patrón experimental) bajo la curva, permite la separación de la contribución de la fase amorfa y cristalina al área total del difractograma. Finalmente, la sustracción de esta contribución amorfa, permite generar una línea base (difractograma sustraído), donde el área total

corresponderá a la fracción cristalina total de la muestra^{28,157,158}. El halo amorfo utilizado para estos cálculos corresponde a un polipropileno atáctico 100 % amorfo, el cual fue sintetizado y caracterizado por un grupo del departamento de fisicoquímica de polímeros, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del CSIC-Madrid²⁸. La Figura 2.6 ilustra el procedimiento anteriormente descrito.

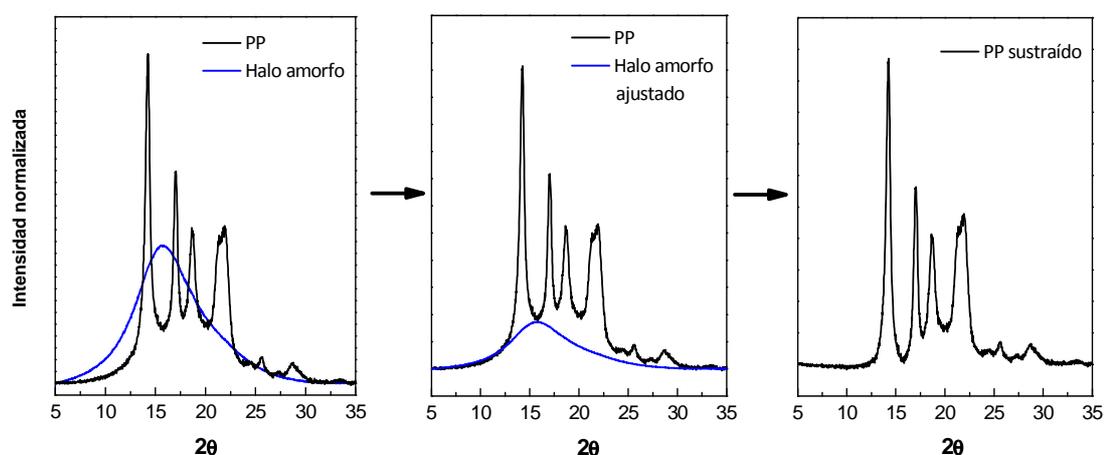


Figura 2.6. Ajuste y sustracción del halo amorfo de PP para cálculo de cristalinidad por DRX.

Para nanocompuestos de polipropileno con nanoláminas de grafito, la contribución por causa del área del pico de difracción del grafito ($2\theta = 26,5^\circ$) fue descontada para el cálculo de la cristalinidad total.

2.3.8 Microscopía de transmisión electrónica (TEM)

Las imágenes TEM fueron obtenidas en un microscopio de transmisión electrónica Philips Tecnai12 80kV. Los cortes ultra-finos, de aproximadamente 70 nm se obtuvieron con un ultra-micrótomo Sorvall Porter-Blum MT2-B, equipado con una cuchilla de diamante Diatome.

2.3.9 Conductividad eléctrica

Los experimentos se realizaron utilizando un espectrómetro dieléctrico de banda ancha Novocontrol, Hundsagen, Alemania, integrado por un amplificador de bloqueo SR 830. Las mediciones fueron realizadas a 25° C, con electrodos de discos de oro, con un diámetro de 10 mm y un rango de frecuencias 10^{-2} - 10^7 Hz.

2.3.10 Adsorción-desorción de nitrógeno

Las isothermas de adsorción, áreas superficiales BET y volúmenes de poro de las muestras de sílice, se determinaron mediante adsorción-desorción de N₂ un equipo Micromeritics ASAP 2010.

2.3.11 Espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

El contenido de circonio impregnado sobre la sílice mesoporosa fue determinado por espectroscopía de emisión óptica de plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en un equipo Perkin Elmer, Optima 7300V. Para la medición, las muestras fueron previamente digeridas en una mezcla fundente, con tetraborato de litio y carbonato de sodio en relación 1:3 en un crisol de platino sobre un mechero y posteriormente disueltas en ácido nítrico.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SINTESIS DE HOMO- Y COPOLÍMEROS DE POLIPROPILENO

3.1.1 Homopolimerización de propileno

La primera etapa dentro de las reacciones de polimerización efectuadas, consistió en el estudio de la homopolimerización de PP. La Tabla 3.1 resume los resultados, donde se analizan la temperatura y tiempo de reacción. Otras condiciones de reacción, como presión del monómero, concentración del catalizador y cocatalizador, se mantuvieron constantes, debido a que ya fueron optimizadas en estudios anteriores.

Tabla 3.1. Reacciones de homopolimerización de propileno.

Muestra	T (°C)	t (h)	Actividad (kg/n _{Zr} ,bar h)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
1	25	1	6300	111000	1,4
2	25	0,5	7000	110000	1,4
3	40	0,5	18200	71000	1,4
4	50	0,5	25100	53300	1,5

Condiciones de polimerización: P = 2,5 bar; Vol = 0,5 L; Al/Zr = 1000; 4 μmol de Zr.

Se observa que la actividad catalítica es mayor cuando la temperatura de reacción aumenta, sin embargo, el peso molecular del polímero disminuye, lo cual se atribuye a la existencia de reacciones de terminación de cadena, que ocurren con mayor frecuencia con el aumento de la temperatura. Con respecto al efecto que causa el tiempo de reacción en la actividad catalítica, se aprecia que a una misma temperatura y duplicando el tiempo (muestras 1 y 2), la

actividad catalítica disminuye alrededor de 10 %. Esto significa que la concentración de sitios activos para la polimerización es menor al cabo de 1 h de transcurrida la polimerización. Así mismo, se observa que la máxima actividad catalítica de este sistema ya fue alcanzada al cabo de 30 min de transcurrida la reacción. Sin embargo, es importante recordar que si bien el valor de actividad es menor para la reacción 1, la masa de PP obtenida es mayor.

3.1.2 Síntesis de copolímeros de propileno con alfa-olefinas

Los comonómeros estudiados corresponden a alfa-olefinas caracterizadas por tener diferentes largos de cadena, como 1-hexeno (C6), 1-octeno (C8) y 1-octadeceno (C18). Se realizaron una serie de reacciones de copolimerización con todos estos comonómeros, en diferentes concentraciones de alimentación, con el fin de estudiar la incorporación de estas unidades en la cadena de PP. Al igual que en la homopolimerización, se utilizaron diferentes temperaturas de reacción, para ver su efecto en el peso molecular de los copolímeros. También se evaluaron propiedades térmicas, como la temperatura de fusión (T_m) y cristalización (T_c), utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estos análisis permiten calcular la fracción cristalina (f_c), a partir de la entalpía de fusión. La resonancia magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C -RMN) fue utilizada para calcular la incorporación de cada comonómero y microestructura de los copolímeros.

3.1.2.1 Reacciones de copolimerización a 40 °C

La Tabla 3.2 muestra reacciones de copolimerización de propileno utilizando C8 como comonómero, a una temperatura de reacción de 40 °C.

Tabla 3.2. Copolímeros de PP y 1-octeno (PPC8).

Muestra	[C8] ^(a) (mol/L)	[C8] ^(b) (%mol)	Actividad (Kg/mol bar h)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	T _m (°C)	T _c (°C)	f _c (%)
PP	-	-	18200	71000	1,4	143	108	67
PPC8	0,064	1,1	22550	62600	1,5	134	93	49
PPC8	0,127	1,5	19950	62100	1,5	128	88	48
PPC8	0,159	2,4	18410	60100	1,4	124	83	40
PPC8	0,191	3,2	17640	57000	1,6	123	81	38
PPC8	0,255	4,3	15800	41190	1,6	109	68	20

Condiciones de polimerización: P = 2,5 bar; Vol = 0,5 L; Al/Zr = 1000; 4 μmol de Zr.
Temperatura: 40 °C. ^(a)Concentración de C8 adicionado al reactor. ^(b)Porcentaje en moles de C8 incorporado, determinado por ¹³C-RMN.

Se observa que la incorporación de C8 a la cadena polimérica aumenta en función de la concentración inicial de alimentación de comonómero en el reactor. Con respecto a la actividad catalítica, esta aumenta levemente a bajas concentraciones de comonómero y luego hay un descenso, para concentraciones mayores. Parámetros cinéticos, como la difusión y la velocidad de inserción de las especies, deben ser considerados para explicar este comportamiento. El aumento de la actividad se debe a que el copolímero formado se hace más soluble en el medio de reacción, lo que favorece la difusión de los comonómeros hacia el centro activo, aumentando su velocidad de inserción. El caso contrario, donde la actividad se ve disminuida, se relaciona con la menor reactividad que posee el comonómero C8, ya que este tiene una velocidad de inserción menor en comparación a propileno, debido a los impedimentos estéricos propios de una cadena más larga. Este fenómeno predomina a mayores concentraciones de C8.

El peso molecular disminuye a medida que la concentración de C8 aumenta. Esto significa que hay reacciones de transferencia con el comonomero, que finalizan la reacción con anterioridad.

Si se considera la estructura que posee este copolímero, esta se asemeja a un polímero ramificado, donde la cadena lateral del comonomero incorporada a la cadena principal de PP, serían las ramificaciones. Esto provoca una disminución de la fracción cristalina (f_c), debido a que en este caso las cadenas del copolímero no pueden alinearse de manera compacta, como lo hace el homopolímero de propileno, el cual es altamente cristalino. En otros términos, la presencia del comonomero genera una estructura cristalina con más imperfecciones.

La Tabla 3.2 muestra, además, la variación en la temperatura de fusión (T_m) y cristalización (T_c). Los valores de T_m descienden a medida que se incorpora C8, debido a que se requiere mucho menos energía para que ocurra la fusión de una estructura cristalina que posee estas imperfecciones, en comparación a la del homopolímero para el cual la fusión ocurre a temperaturas mayores. La T_c también disminuye con la incorporación de C8, con respecto al PP homopolímero, el cual puede ordenar con mucho más facilidad sus cadenas para su cristalización, por lo que el proceso ocurre a temperaturas mayores que para los copolímeros.

Continuando con las reacciones de copolimerización, se realizaron polimerizaciones utilizando los comonomeros C6 y C18, a una temperatura de reacción de 40 °C. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.3

Tabla 3.3. Copolímeros de PP con 1-hexeno y 1-octadeceno (PPC6 y PPC18).

Muestra	[C6] ^(a) (mol/L)	[C18] ^(a) (mol/L)	[C6] ^(b) (%mol)	[C18] ^(b) (%mol)	Actividad (kg/mol bar h)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	T _m (°C)
PP	-	-	-	-	18200	71000	1,4	143
PPC6	0,16	-	2,5	-	19500	64200	1,7	127
PPC6	0,24	-	2,6	-	20200	65000	1,8	125
PPC6	0,32	-	4,1	-	20400	56600	1,7	112
PPC18	-	0,12	-	1,4	22500	62000	1,8	129
PPC18	-	0,31	-	2,1	25000	60700	1,7	116

Condiciones de polimerización: $P = 2,5$ bar; $Vol = 0,5$ L; $Al/Zr = 1000$; $4 \mu\text{mol}$ de Zr. Temperatura: 40 °C. ^(a) Concentración de comonómero en el reactor. ^(b) Porcentaje en mol de comonómero incorporado, determinado por ^{13}C -RMN.

Los resultados de la Tabla 3.3 para los comonómeros C6 y C18, muestran una tendencia muy similar a los que presentó C8, en cuanto a la disminución del peso molecular y T_m . La principal diferencia corresponde únicamente a que se registran aumentos en la actividad catalítica, por lo que estaría predominando el efecto de la mayor solubilidad que presenta el copolímero discutido anteriormente, lo que favorece la velocidad de inserción de C6 y C18.

3.1.2.2 Reacciones de copolimerización a 25 °C

Considerando las propiedades de los polímeros y copolímeros obtenidos anteriormente, se optó por continuar el estudio de la copolimerización a una temperatura de reacción de 25 °C, con el fin de sintetizar copolímeros con mayor peso molecular. Como se presentó anteriormente en la Tabla 3.1, a esta temperatura el homopolímero de propileno presenta un peso molecular de 111000 g/mol, valor que, según la literatura, está por sobre el umbral en que PP presenta un buen comportamiento mecánico y muchas de sus propiedades no cambian de manera significativa¹⁵⁸. Este parámetro es importante, teniendo en cuenta que se espera una disminución del peso molecular con la incorporación de los comonómeros.

Los copolímeros que se presentan a continuación (Tabla 3.4), son los obtenidos con C6 y C18, con el fin de estudiar el efecto de la longitud de cadena en la actividad catalítica y propiedades de los polímeros obtenidos.

Tabla 3.4. Resultados de las reacciones de copolimerización con C6 y C18.

Muestra	[C6] ^(a) (%mol)	[C18] ^(a) (%mol)	Act. ^(b)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	T _c (°C)	f _c (%)	Tacticidad m (%mol)
PP	-	-	7000	110000	1.4	151	105	57	96
PPC6	1,7	-	11610	97000	1.7	133	90	55	95
PPC6	3,1	-	11980	84000	1.8	122	75	44	97
PPC18	-	0,8	14600	99000	1.8	139	89	48	94
PPC18	-	3,0	13170	91000	1.8	115	66	40	97

Condiciones de polimerización: P = 2,5 bar; Vol = 0,5 L; t = 0,5 h; Al/Zr = 1000; 4 μmol de Zr. Temperatura: 25°C. ^(a) incorporación C6 y C18 determinada por ¹³C RMN. ^(b) Actividad catalítica: (kg/mol bar h).

La actividad catalítica a 25 °C es menor, si se compara con la de las reacciones efectuadas a 40 °C, sin embargo, siguen siendo valores bastante elevados. Por ejemplo, si se hace el cálculo en el caso de las copolimerizaciones, se obtiene aproximadamente entre 60 y 80 g de producto con $4 \cdot 10^{-6}$ mol de catalizador.

Al igual que en casos de copolimerización anteriores, se registra una disminución del peso molecular a medida que las incorporaciones de las alfa-olefinas aumentan. Sin embargo, los valores de M_w están muy por sobre aquellos conseguidos a 40 °C, por lo que se prevén mejores propiedades en su uso como matriz para generar nanocompósitos en una etapa siguiente.

Con respecto a las propiedades térmicas y cristalinidad, se observa que estas son afectadas de manera muy similar para C6 y C18, cuando la incorporación de comonomero es baja, PPC6 (1,7 %) y PPC18 (0,8 %). Sin embargo, cuando la incorporación de los comonomeros se aproxima a un 3 %, la disminución de las T_m, T_c y f_c se hace más importante para el caso del C18, por lo tanto, el

efecto del largo de cadena toma mayor relevancia, generando mayores defectos en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas que provocan estas variaciones en sus propiedades.

Finalmente, la Tabla 3.4 presenta la tacticidad correspondiente al porcentaje en mol de la diada tipo meso, “*m*”. Los valores de tacticidad para el homo- y copolímeros están dentro de lo esperado para polipropileno obtenido vía catálisis metalocénica. Esto indica que estos copolímeros contienen entre 94 a 97 % de configuración isotáctica.

3.1.2.3 Caracterización por ^{13}C -RMN

Como se mencionó en el capítulo experimental (sección 2.3), la caracterización por RMN de carbono 13 permite calcular la microestructura (tacticidad) y % de incorporación de los comonómeros en PP. Los cálculos se realizaron mediante integración electrónica. La asignación de las diferentes resonancias se ha hecho teniendo en cuenta las asignaciones realizadas en la bibliografía¹⁵⁴⁻¹⁵⁶. La Figura 3.1 muestra los espectros obtenidos para PP, PPC6 (3,1%) y PPC18 (3,0 %).

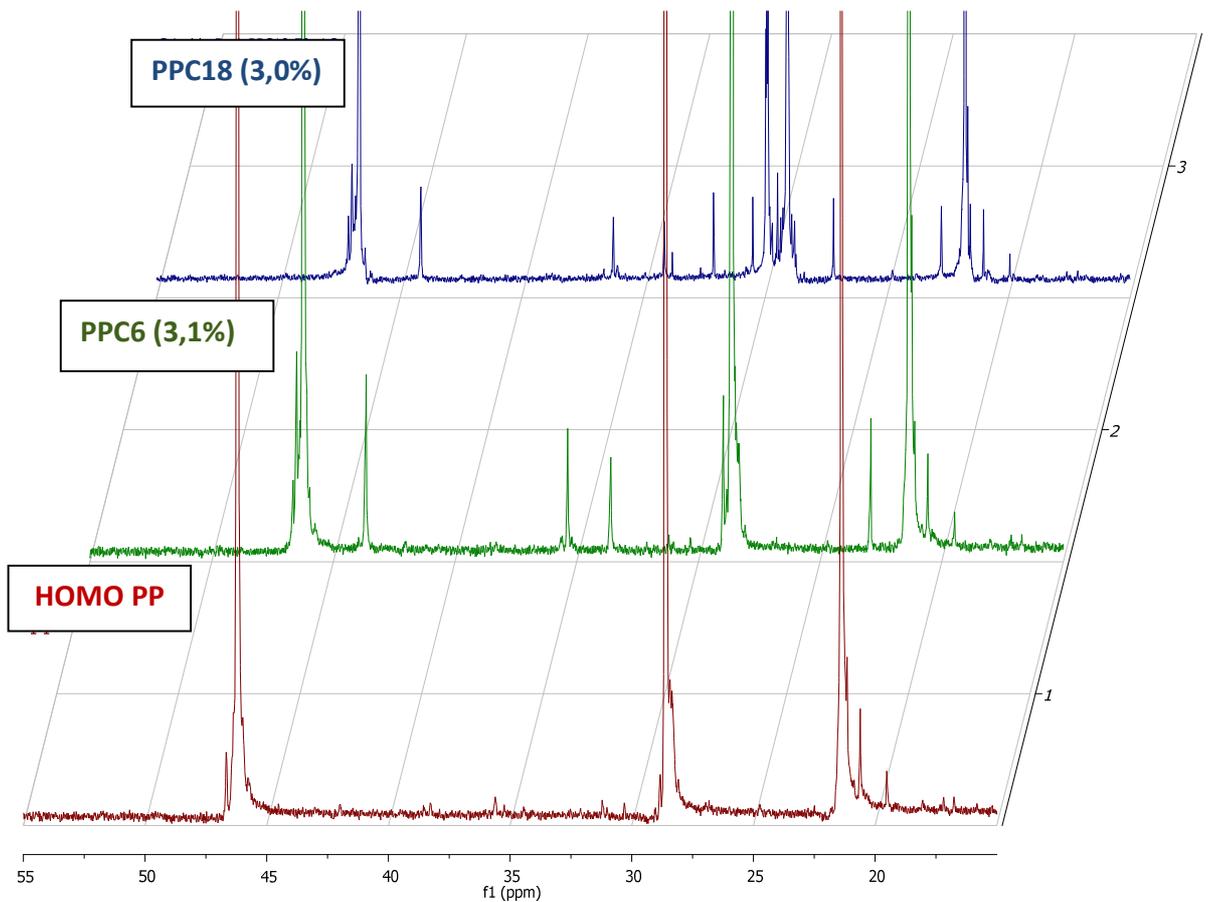


Figura 3.1. Ejemplos de espectros ^{13}C -RMN obtenidos para PP y copolímeros PPC6 y PPC18.

Se puede apreciar que PP isostático posee sus tres señales de alta intensidad, correspondientes a los átomos de carbono que posee su unidad monomérica. Para los copolímeros se observa cómo aparecen nuevas señales, correspondientes a los carbonos de la cadena lateral. Cada una de estas señales, ya sea correspondientes al comonomero o a las irregularidades causadas por la tacticidad, fueron integradas y analizadas como fue explicado en la parte experimental (sección 2.3.1). Los espectros obtenidos para el resto de los copolímeros con menor incorporación con la identificación de sus señales correspondientes, se presentan en la sección de anexos.

3.2 NANOCOMPÓSITOS UTILIZANDO NANOLÁMINAS DE GRAFENO (GNS) COMO CARGA. SÍNTESIS Y PROPIEDADES

3.2.1 Polimerización *in situ*

Se preparó una serie de nanocompósitos con GNS vía polimerización *in situ*, basados en las matrices de PPC6, PPC8 y PPC18, con diferentes incorporaciones de cada comonomero y con diferentes cantidades de GNS, con el objetivo de estudiar su efecto sobre la actividad catalítica, propiedades térmicas y mecánicas, en cada una de las matrices. Las polimerizaciones *in situ* se realizaron en las mismas condiciones que fueron sintetizados los respectivos copolímeros sin carga, con la diferencia que además se incorporó una suspensión de GNS en tolueno al reactor, antes de adicionar el catalizador, como ya fue descrito en la sección experimental.

3.2.1.1 Nanocompósitos a base de PPC8 con GNS

En la Tabla 3.5 se resumen las reacciones de copolimerización con carga de GNS *in situ* para la matriz de PPC8. Además, se presentan las caracterizaciones obtenidas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Se observa una disminución de la actividad catalítica, a medida que aumenta la cantidad de GNS adicionado en la reacción. Es probable que esto ocurra por la desactivación del catalizador metalocénico debido a la presencia de grupos funcionales polares, que aún poseen las nanoláminas de grafeno, como por ejemplo, los grupos hidroxilo, que son reactivos frente a un centro metálico, como circonio. Esto se conoce como envenenamiento del catalizador.

Tabla 3.5. Reacciones de copolimerización de propileno con C8 en presencia de nanoláminas de grafeno (polimerización *in situ*).

Reacción	[C8] ^a (%mol)	GNS ^b (%)	Activ. ^c	M _w (g/mol)	T _c (°C)	T _m (°C)	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)
1	1,5	-	19950	62100	88	128	438	462
2	1,5	1,6	16250	-	91	126	433	465
3	1,5	4,4	12570	-	93	127	443	468
4	1,5	11,9	8160	-	95	127	454	477
5	2,4	--	18410	60100	83	124	431	458
6	2,4	1,0	14070	-	86	125	435	462
7	2,4	4,7	12120	-	88	123	440	466
8	2,4	11,2	6910	-	88	123	445	472
9	3,2	--	17640	57000	81	123	426	454
10	3,2	1,4	13310	-	83	123	432	461
11	3,2	4,4	8240	-	87	123	441	469
12	3,2	8,9	7920	-	87	122	448	475
13	3,2	10,7	7370	-	92	122	442	468

^a Porcentaje en mol de 1-octeno incorporado. ^b %m/m de GNS incorporado, obtenido por análisis residual con TGA. ^c Actividad catalítica (kg/mol bar h).

Con respecto a la caracterización por DSC, se observa que no hay una variación significativa en las temperaturas de fusión para los compósitos con igual incorporación de C8. Sin embargo, la temperatura de cristalización tiende a aumentar con la incorporación de GNS. Este efecto se debe a que el grafeno actúa como agente nucleante para la formación de los cristales, favoreciendo que el proceso de cristalización ocurra a temperaturas más elevadas.

Los análisis termogravimétricos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 600 °C, lo que permite obtener el porcentaje real de GNS que poseen los nanocompósitos, considerando que la masa residual que queda cuando finaliza el análisis, corresponde al total de carga en la matriz, ya que grafeno no sufre

degradación ni pérdida de masa a 600 °C, temperatura a la cual los copolímeros ya se han degradado en su totalidad. Además, el análisis TGA otorga información sobre la degradación térmica de estos compósitos. Los parámetros que se calcularon son la temperatura donde se inicia la degradación térmica (T_{onset}), calculada por el método de las tangentes y que corresponde a la temperatura en que el polímero ha perdido aproximadamente un 10 % de su masa inicial. También se calculó la temperatura en que la velocidad de degradación alcanza su valor máximo (T_{max}), que corresponde al valor máximo de la primera derivada del análisis TGA. Estos dos parámetros permiten observar que hay aumento de la estabilidad térmica de los compósitos a mayores porcentajes de GNS, ya que tanto T_{onset} como T_{max} aumentan alrededor de 15 °C. Esto se debe, probablemente, a que la gran estabilidad térmica que posee el grafeno ha sido transferida, en parte, a estos materiales.

3.2.1.2 Nanocompósitos a base de PPC6 y PPC18 con GNS

Al igual que en el caso de los compósitos con C8, se mantuvieron para estas matrices las condiciones de polimerización originales de los copolímeros sin carga, por lo que las polimerizaciones se realizaron a 25 °C. A cada una de las matrices con diferentes incorporaciones de comonómeros se adicionaron distintas cantidades de cargas de GNS en el reactor. La Tabla 3.6 muestra los principales resultados de estas polimerizaciones.

Se puede observar nuevamente el efecto negativo que tiene el GNS sobre la actividad catalítica. A medida que se va aumentando la cantidad de GNS adicionada al reactor, la actividad catalítica disminuye considerablemente. Sin embargo, a pesar de que la cantidad de polímero obtenida es menor, esta es suficiente para realizar las caracterizaciones y medición de propiedades de interés en próximas etapas. Además, estas reacciones con menor actividad catalítica generan los compósitos con mayor contenido de GNS, por lo que son interesantes de considerar para evaluar sus propiedades.

Tabla 3.6. Reacciones de copolimerización de propileno con C6 y C18 en presencia de nanoláminas de grafeno (polimerización *in situ*).

Reacción	[C6] ^a	[C18] ^a	GNS ^b (g)	GNS ^c (%m/m)	Act. ^d	M _w (g/mol)	T _m (°C)	T _c (°C)	f _c (%)
1	1,7	-	-	-	11610	97000	133	92	55
2	1,7	-	1	2,1	8441	-	130	94	57
3	1,7	-	2	4,2	8318	-	133	98	60
4	3,1	-	-	-	11980	84000	119	79	44
5	3,1	-	1	1,9	9202	-	119	80	45
6	3,1	-	2	5,4	6566	-	119	82	48
7	3,1	-	2,5	20	2225	-	118	87	47
8	-	0,8	-	-	14600	99000	139	89	48
9	-	0,8	1	4,0	4361	-	147	115	63
10	-	0,8	2	9,9	3555	-	146	115	58
11	-	3,0	-	-	13170	91000	111	64	40
12	-	3,0	0,5	1,5	6052	-	113	73	37
13	-	3,0	1	3,6	4816	-	145	119	61
14	-	3,0	2	14,8	2407	-	110	78	34

^a%mol determinado por ¹³C-RMN; ^b masa (g) de GNS adicionados al reactor; ^c % de GNS calculado en base a la cantidad de carga adicionada y el rendimiento de la polimerización; ^d actividad catalítica (kg/mol bar h). Condiciones de reacción: P = 2,5 bar; Vol = 0,5 L; t = 0,5 h; Al/Zr = 1000; 4 μmol de Zr. T = 25 °C.

También se repite la tendencia de aumento de T_c, debido al efecto nucleante causado por la presencia de GNS, ya discutido anteriormente. Con respecto a la T_m, esta no es afectada para una misma matriz, a excepción de las reacciones número 9, 10 y 13, que difieren considerablemente en su valor de T_m, en comparación con los respectivos copolímeros sin carga. Esto significa que la matriz posee una estructura diferente, ya que no se ha incorporado el comonomero de la misma forma, ni en la misma proporción. Seguramente estos copolímeros poseen una incorporación menor de comonomero, ya que sus puntos de fusión son más elevados. Debido a esto, estas tres matrices quedan

descartadas para futuros análisis y comparaciones, ya que no se podrán contrastar con el resto de los compósitos.

3.2.1.3 Propiedades mecánicas de los copolímeros sin carga

Como se mencionó anteriormente, uno de los principales objetivos por los que se utilizaron matrices basadas en copolímeros de PP y alfa-olefinas, como matriz base para la obtención de los nanocompuestos, es la posibilidad de conseguir un buen comportamiento mecánico. El análisis que se realizó para estudiar esta propiedad, consiste en el ensayo de tensión-deformación hasta la ruptura, utilizando un dinamómetro.

El ensayo de tensión-deformación proporciona el módulo de Young (**E**), % de elongación a la ruptura (**ϵ**) y esfuerzo a la ruptura (**σ_B**) que, en algunas ocasiones, coincide con el esfuerzo máximo.

En primer lugar se muestran los resultados de los ensayos realizados para los copolímeros PPC6 y PPC18 (Figura 3.2).

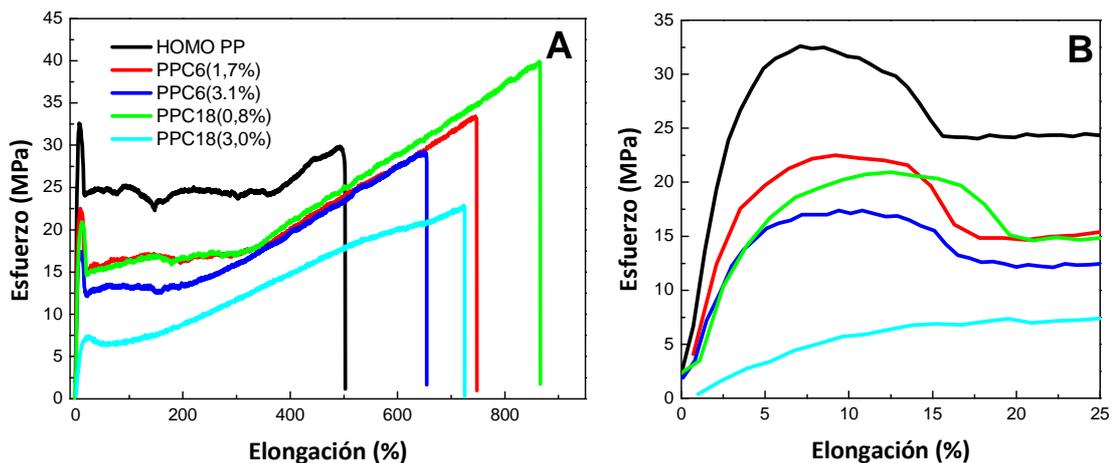


Figura 3.2. (A) Ensayos de tensión-deformación de homo- y copolímeros; (B) ampliación en la zona elástica (módulo de Young).

En los ensayos presentados en la Figura 3.2 (A), se puede apreciar que los polímeros poseen elevados valores de elongación, por ejemplo, la elongación a la ruptura para el homopolímero es aproximadamente 5 veces mayor a su largo inicial. Para los copolímeros, la elongación a la ruptura aumenta a medida que las incorporaciones de comonomero, son mayores. En la figura 3.2 (B) se puede ver la ampliación de la zona de deformación reversible, que corresponde a muy bajos porcentajes de deformación. La pendiente de esta zona lineal corresponde al módulo de Young (E). Para todos los copolímeros hay una disminución de E con respecto al homopolímero, siendo esta mucho más significativa para PPC18, con un 3,0 % de comonomero. En la Tabla 3.7 se presentan los valores calculados de **E**, σ_B y ϵ para estos ensayos.

Es importante considerar que las muestras fueron previamente fundidas y enfriadas rápidamente, para obtener los moldes de las probetas necesarias para realizar el ensayo (Figura 3.3). Considerando lo anterior, el descenso en valor del módulo de Young, a medida que la incorporación de los comonomeros aumenta, se relaciona directamente con la pérdida de la capacidad de cristalización que presentan estos copolímeros (ver f_c , Tabla 3.4). Por lo tanto, la inclusión de comonomeros provoca que disminuyan la rigidez y resistencia a la deformación. En el caso de PPC18 con 3,0 % de incorporación, este descenso resultó ser el máximo, donde su comportamiento se asemeja mucho más a un elastómero, ya que su módulo es muy bajo y se deforma de manera importante a menores esfuerzos que el resto de los materiales.

Tabla 3.7. Propiedades mecánicas de PP y de sus copolímeros con C6 y C18.

Matriz	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ (%)
Homopolímero PP	1050±77	30	486
PPC6 (1,7%)	620±30	33	744
PPC6 (3,1%)	451±15	29	650
PPC18 (0,8%)	390±25	39	864
PPC18 (3,0%)	63±2	22	723

E: Módulo de Young, σ_B : tensión a la ruptura, ϵ : elongación a la ruptura

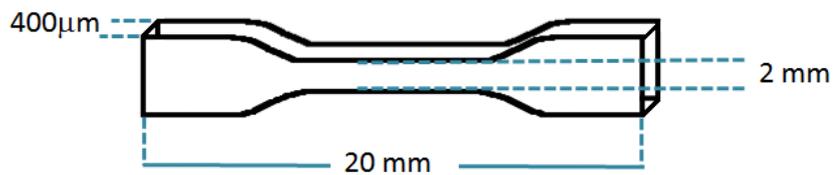


Figura 3.3. Probeta normalizada (norma UNE-EN ISO 527-2) utilizada en los ensayos mecánicos.

Con respecto al valor de σ_B , en la mayoría de los ensayos, la elongación a la ruptura fue a un esfuerzo muy cercano al del homopolímero, con excepción del PPC18 (3,0 %), el cual debido a su bajo módulo de Young, requiere menores esfuerzos para su ruptura.

En cuanto a los valores de elongación a la ruptura, la presencia de comonomeros hace que este valor aumente, llegando hasta valores superiores a 800 %, como en el caso de PPC18.

Por otro lado, el peso molecular parece ser el responsable de que estos porcentajes sean bastante elevados, ya que si se compara con polipropileno de peso molecular menor, por ejemplo, alrededor de 70000 g/mol, esta propiedad disminuye considerablemente¹⁰⁵. En la Figura 3.4 se muestra algunas de las probetas fracturadas de estos ensayos, con diferentes % de ϵ conseguidos.

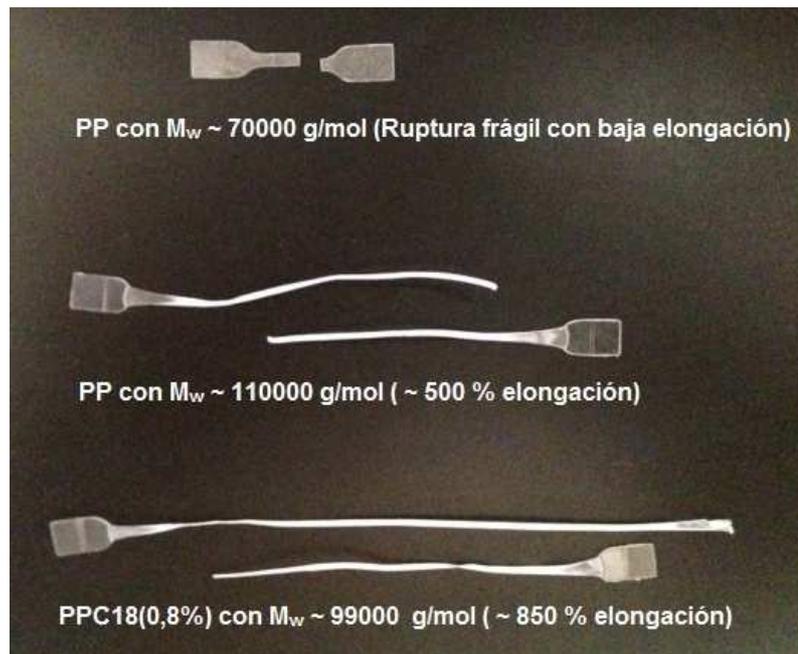


Figura 3.4. Ejemplos de probetas con diferentes % de elongación a la ruptura, según su peso molecular y composición.

3.2.1.4 Propiedades mecánicas de los nanocompuestos

Con el objetivo de estudiar el efecto del GNS como nanorrefuerzo, se realizaron los correspondientes ensayos mecánicos. Los resultados para algunos nanocompuestos de PPC6 y PPC18 con GNS se presentan en la Figura 3.5 y en la Tabla 3.8.

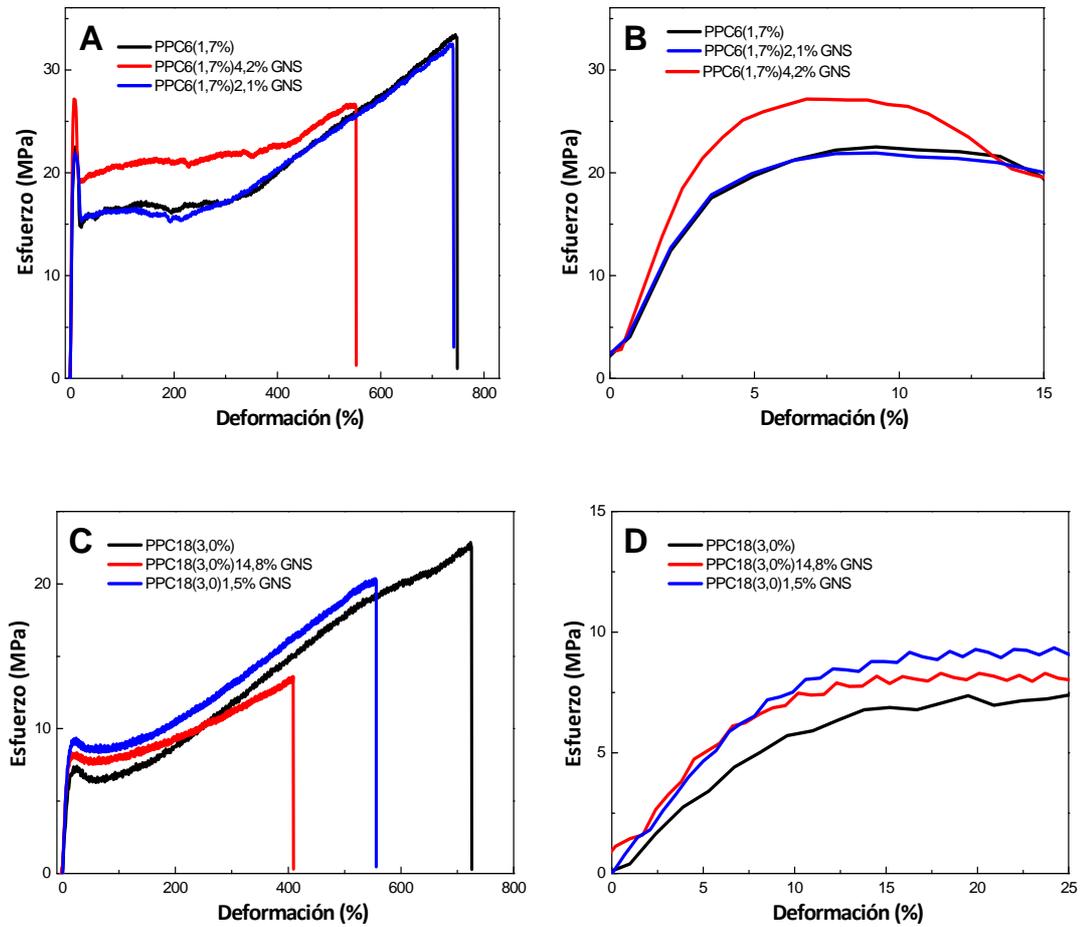


Figura 3.5. Ensayos mecánicos: (A) PPC6/GNS; (C) PPC18/GNS; (B) y (D) sus respectivos acercamientos a la zona elástica donde se calcula E.

Tabla 3.8. Propiedades mecánicas de PPC6/GNS y PPC18 /GNS.

Matriz	GNS (%m/m)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ (%)
PPC6(1,7%)	-	620±30	33	744
PPC6(1,7%)	2,1	630±10	32	738
PPC6(1,7%)	4,2	790±72	27	535
PPC18(3,0%)	-	63±2	22	723
PPC18(3,0%)	1,5	95±2	20	554
PPC18(3,0%)	14,8	100±5	13	409

E: módulo de Young; σ_B : tensión a la ruptura; ϵ : elongación a la ruptura.

El GNS incorporado actúa como nanorrefuerzo, produciendo un aumento del módulo de Young. Sin embargo, a pesar de que los materiales son más rígidos que los copolímeros sin carga, se mantiene la ductilidad de los nanocompuestos, ya que se rompen a elevados porcentajes de elongación.

Los compósitos de PPC8 con GNS también fueron sometidos a ensayos mecánicos. Estos presentan la misma tendencia a medida que aumenta la carga de GNS¹⁵⁹, con la diferencia que por ser sintetizados a una temperatura de reacción mayor, los pesos moleculares son menores, lo que repercute en sus propiedades mecánicas, obteniéndose menores valores de elongación y mayores módulos de Young. Debido a esto, no se pueden comparar directamente con los copolímeros que poseen C6 y C18, por lo que estos resultados se encuentran en la sección de anexos.

3.2.1.5 Conductividad eléctrica

Unas de las propiedades más interesantes de grafeno es la conductividad eléctrica, por lo tanto, se midió la conductividad eléctrica de los nanocompuestos con diferentes porcentajes de carga de GNS. La Figura 3.6 muestra los resultados obtenidos para la conductividad eléctrica medida por espectroscopía dieléctrica.

Los gráficos de las Figuras 3.6 (a) y (b), muestran que a elevados contenidos de grafeno, la conductividad eléctrica es mucho mayor y se hace independiente de la frecuencia aplicada. Esto ocurre cuando se ha sobrepasado lo que se conoce como umbral de percolación eléctrica, debido a que la cantidad de carga dispersa en la matriz posee la concentración suficiente para generar una red interconectada de las nanopartículas, permitiendo el paso de la corriente eléctrica a través de ellas, provocando que la conductividad aumente en varios órdenes de magnitud¹⁵⁹⁻¹⁶¹. Por lo tanto, el material inicialmente aislante, se transforma en un semiconductor, llegando hasta valores de $\sim 10^{-3}$ (S/cm). En las

Figuras 3.6 (c) y (d), se observa la conductividad eléctrica con respecto al contenido de GNS, medido a dos valores de frecuencia. Se puede apreciar que para ambas matrices se ha logrado sobrepasar el umbral de percolación eléctrica.

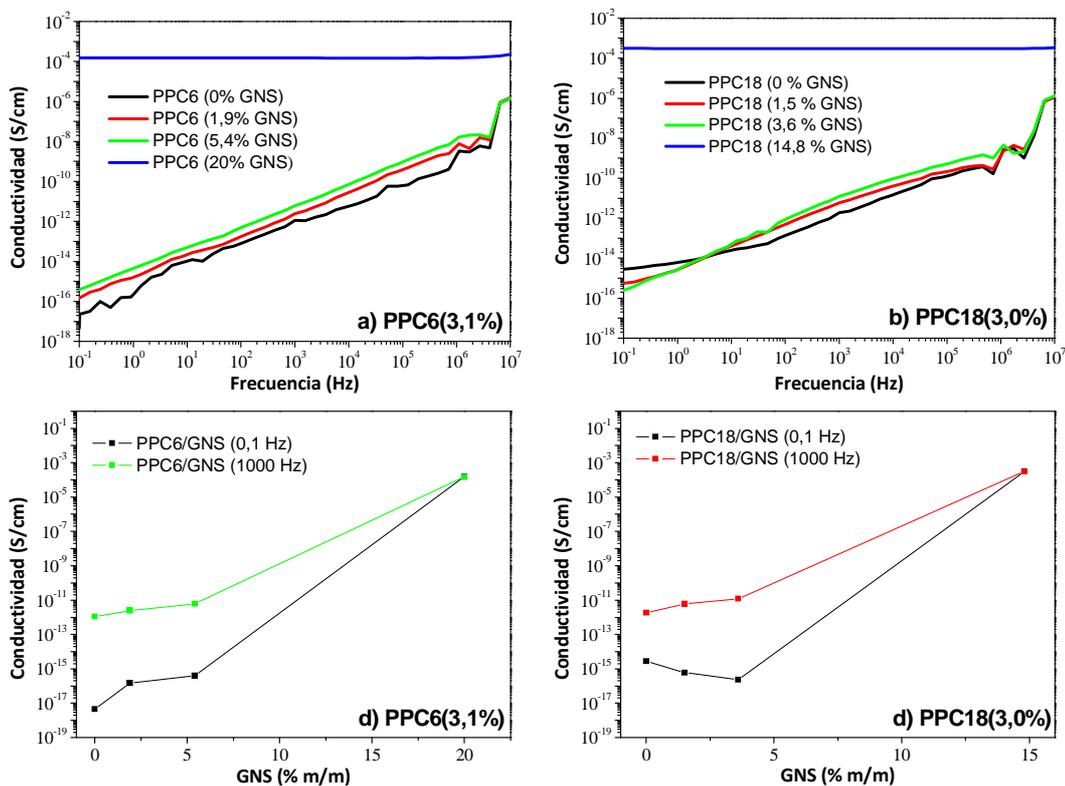


Figura 3.6. Conductividad eléctrica de PPC6(3,1%)/GNS y PPC18(3,0%)/GNS: (a) y (b) respuesta de la conductividad con respecto a la frecuencia; (c) y (d) conductividad según el contenido de GNS a 0,1 y 1000 Hz.

3.2.1.6 Microscopía de transmisión electrónica

La microscopía de transmisión electrónica (TEM) permite observar el grado de dispersión de la carga en la matriz. Así, en la Figura 3.7 (a) se puede apreciar cómo el GNS se ha incorporado en la matriz, generando muy pocos aglomerados. Con mayor acercamiento, se alcanza a observar que las

nanoláminas de grafeno se encuentran aun apiladas en forma de galería (Figura 3.7 ,b).

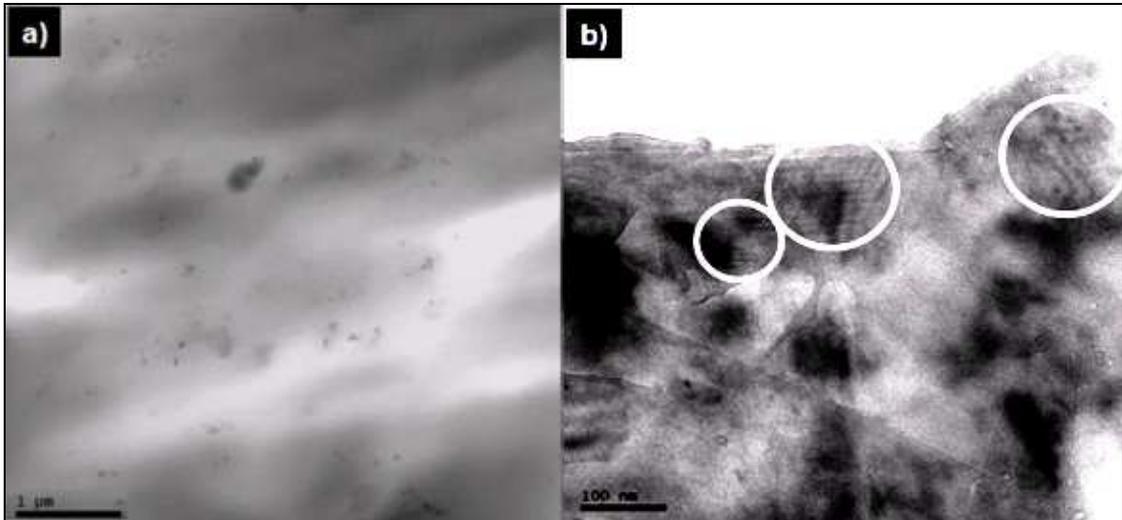


Figura 3.7. Imagen TEM de nanocompósito PPC8(1,5 %) con 1,6 % de GNS.

3.2.2 Mezcla en estado fundido

Otra metodología por la cual es posible preparar nanocompósitos es la mezcla en estado fundido. Se optó por emplear esta técnica primeramente con fines comparativos, respecto a la polimerización *in situ*, por ejemplo, para estudiar las posibles diferencias en dispersión de la carga y propiedades de nanocompósito. Por otro lado, la mezcla en estado fundido permite solucionar algunos problemas que mostró la técnica *in situ*, como la desactivación del catalizador, lo que no permitió generar nanocompósitos de composiciones exactas e igual a las deseadas, ya que esto depende del rendimiento de la polimerización, es decir, de la actividad catalítica, la cual fue difícil de controlar en las reacciones presentadas en la sección 3.2.1. Esto significó que los nanocompósitos con alto contenido en carga se obtuvieron únicamente por la disminución de la actividad catalítica, causada por la presencia de GNS en la reacción de polimerización.

La mezcla en estado fundido aparece como el método adecuado para obtener nanocompuestos basados en las diferentes matrices estudiadas y con concentraciones de carga deseadas, esto con el objetivo de poder medir y discutir comparativamente las propiedades, en nanocompuestos con iguales porcentajes de carga, para cada una de las matrices.

Se prepararon nanocompuestos vía mezclado en estado fundido en base a PP, PPC6 y PPC18, previamente sintetizados por catálisis metalocénica, adicionando entre 5 y 15 % m/m de GNS.

3.2.2.1 Composición y estabilidad térmica

Los nanocompuestos obtenidos se caracterizaron por análisis TGA entre 25 y 600 °C, con el objetivo de obtener el porcentaje real de carga por análisis residual. Además, se obtuvo la temperatura de degradación máxima (T_{max}), que proporciona información sobre estabilidad térmica de los nanocompuestos (Tabla 3.9).

Al igual que en casos anteriores (método *in situ*), la estabilidad térmica mejora con el contenido de GNS para todo los compósitos, llegando hasta un aumento de 32 °C en la temperatura de degradación, para el caso del homopolímero de PP. Este aumento no es directamente proporcional al contenido de carga, ya que se hace menos significativo a porcentajes de cargas mayores.

Tabla 3.9. Composición y estabilidad térmica de nanocompuestos con GNS, obtenidos por mezcla en estado fundido.

Matrices	[C6]	[C18]	[GNS] ^(a)	T_{max} ^(a)
----------	------	-------	----------------------	--------------------------

	(%mol)	(%mol)	(%m/m)	(°C)
PP	-	-	-	443
PP	-	-	4,3	464
PP	-	-	9,4	467
PP	-	-	13,4	475
PPC6	1,7	-	-	456
PPC6	1,7	-	5,0	459
PPC6	1,7	-	9,1	467
PPC6	1,7	-	12,7	474
PPC6	3,1	-	-	452
PPC6	3,1	-	5,3	461
PPC6	3,1	-	8,8	467
PPC6	3,1	-	13,5	472
PPC18	-	0,8	-	450
PPC18	-	0,8	6,6	461
PPC18	-	0,8	9,2	468
PPC18	-	0,8	13,2	474
PPC18	-	3,0	-	447
PPC18	-	3,0	5,3	459
PPC18	-	3,0	10,3	469
PPC18	-	3,0	15,3	473

(a) Concentración de GNS y temperatura de degradación obtenida por TGA.

En la Figura 3.8 se presentan las curvas de degradación de los análisis TGA de PP, PPC6 y PPC18 y sus respectivos nanocompuestos con GNS.

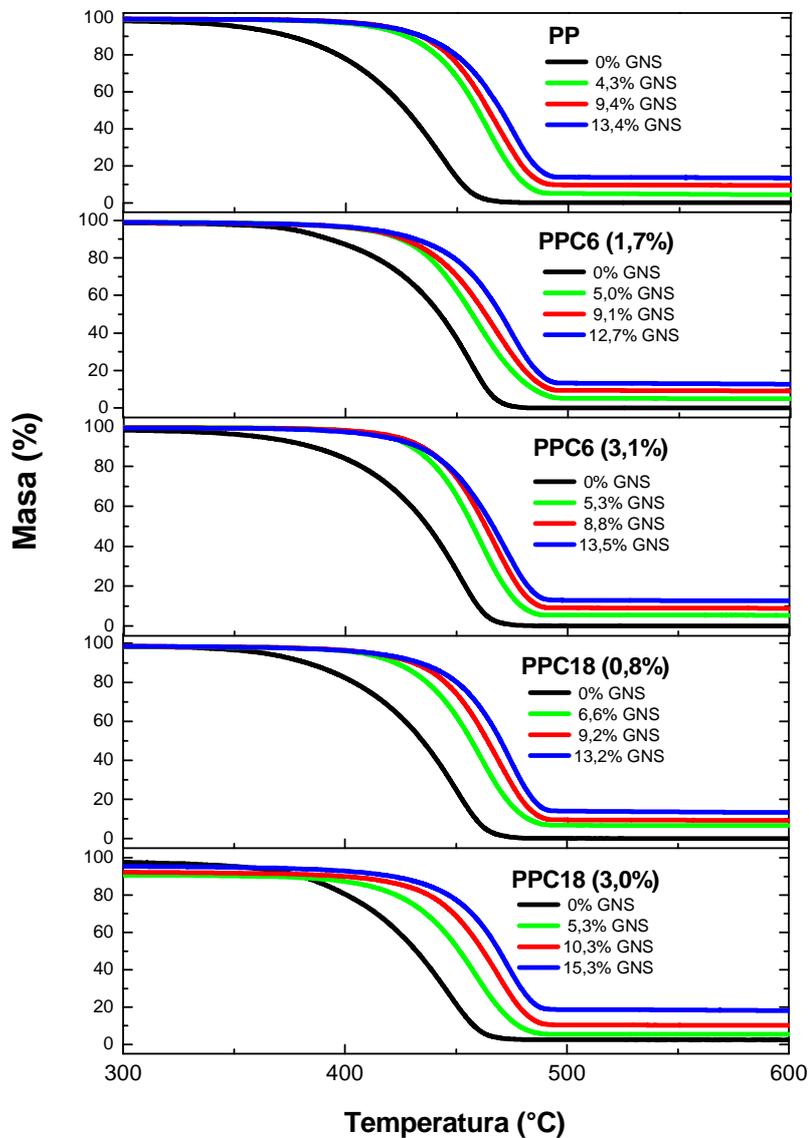


Figura 3.8. Análisis TGA de nanocompósitos con GNS obtenidos vía mezcla en estado fundido.

Las curvas se desplazan hacia la derecha, a medida que aumenta el contenido de GNS, ya que estos compósitos se degradan a mayores temperaturas. También se observa cómo la masa residual corresponde al contenido de carga de GNS.

3.2.2.2 Tratamientos térmicos Q y S

PP isotáctico es un material semicristalino muy sensible al tratamiento térmico que reciba en su etapa de cristalización, específicamente, a la velocidad de enfriamiento, ya que dependiendo de esta, PP y sus copolímeros pueden favorecer diferentes tipos de fases cristalinas, también conocidas como polimorfos, las cuales ya fueron descritas en el capítulo 1. Con el objetivo de estudiar la influencia de un tratamiento térmico en la cristalinidad y propiedades de los nanocompuestos, se prepararon dos series de muestras, las cuales se diferencian en la velocidad de enfriamiento en la preparación de los *films* necesarios para su caracterización. Como se mencionó en la sección experimental, los polímeros son moldeados en una prensa de platos calientes, a 30 °C por encima de su temperatura de fusión y, posteriormente, son enfriados bajo presión entre estos platos refrigerados. La primera serie corresponde a los polímeros enfriados con una velocidad bastante elevada, de aproximadamente 50 °C/min, a los que se denomina **Muestras Q** (del inglés “*Fast quenching*”). El segundo tratamiento térmico corresponde a una velocidad de enfriamiento lento, de 2 a 3 °C/min, a los que se denomina **Muestras S**, (del inglés “*slow cooling*”).

La Tabla 3.10 muestra las propiedades térmicas determinadas por DSC para estos nanocompuestos, con diferentes tratamientos térmicos, con el fin de estudiar esta variable sobre las propiedades térmicas de diferentes matrices con distintos porcentajes de carga de GNS.

Tabla 3.10. Propiedades térmicas de nanocompuestos con tratamiento térmico Q y S.

matriz	[C6] (% mol)	[C18] (% mol)	[GNS] (% m/m)	Muestras Q			Muestras S		
				T _m (°C)	T _c (°C)	f _c (%)	T _m (°C)	T _c (°C)	f _c (%)
PP	-	-	-	151	105	57	152	108	70
PP	-	-	4,3	151	117	58	155	116	72
PP	-	-	9,4	150	118	63	154	118	73
PP	-	-	13,4	150	119	61	155	118	74
PPC6	1,7	-	-	133	90	55	-	-	-
PPC6	1,7	-	5,0	132	100	56	-	-	-
PPC6	1,7	-	9,1	131	102	58	-	-	-
PPC6	1,7	-	12,7	132	102	55	-	-	-
PPC6	3,1	-	-	122	76	45	124	78	55
PPC6	3,1	-	5,3	121	87	49	126	86	56
PPC6	3,1	-	8,8	121	87	50	126	87	53
PPC6	3,1	-	13,5	122	89	50	128	89	51
PPC18	-	0,8	-	139	89	50	-	-	-
PPC18	-	0,8	6,6	136	101	57	-	-	-
PPC18	-	0,8	9,2	135	105	56	-	-	-
PPC18	-	0,8	13,2	137	106	54	-	-	-
PPC18	-	3,0	-	115	71	40	119	71	45
PPC18	-	3,0	5,3	114	76	39	120	75	42
PPC18	-	3,0	10,3	113	79	40	121	79	44
PPC18	-	3,0	15,3	114	81	40	120	80	45

Muestras Q: velocidad de cristalización alta (50°C/min). Muestras S: velocidad de cristalización baja (2-3°C/min).

Las propiedades térmicas de los nanocompuestos obtenidos vía mezcla en estado fundido, siguen la misma tendencia que presentan los obtenidos vía polimerización *in situ*, es decir independientemente para cada matriz no hay una variación en la T_m con la incorporación de carga y la T_c aumenta su valor por el efecto nucleante de GNS, ya descrito en secciones anteriores. La fracción cristalina no varía de manera importante, lo que significa que, si bien grafeno actúa favoreciendo termodinámicamente la cristalización al aumentar los valores de T_c, no necesariamente hace que este proceso ocurra en una mayor proporción.

Con respecto a los tratamientos Q y S aplicados, existen diferencias importantes que se pueden destacar. El valor de la temperatura de fusión es mayor para las muestras S, lo cual está relacionado con que un enfriamiento lento genera la posibilidad de formar cristales más grandes y perfectos. Esto hace que el proceso de fusión ocurra a temperaturas más elevadas, ya que estos cristales requieren de más energía para fundir. También era de esperar que la fracción cristalina sea mayor para los polímeros y copolímeros de tratamiento S, ya que un enfriamiento lento permite que una proporción mayor del polímero logre generar fase cristalina. Este efecto es más evidente en el caso del homopolímero, ya que este posee mayor capacidad de cristalización que los copolímeros.

Con respecto a la T_c , no existe variación significativa, ya que al fundir el polímero se pierde el historial térmico que posee cada muestra, por lo que los procesos de cristalización son idénticos para muestras Q y S.

En la Figura 3.9 se presentan las curvas para los procesos de cristalización y fusión obtenidas por DSC, correspondientes a los nanocompuestos recién descritos con los respectivos tratamientos térmicos.

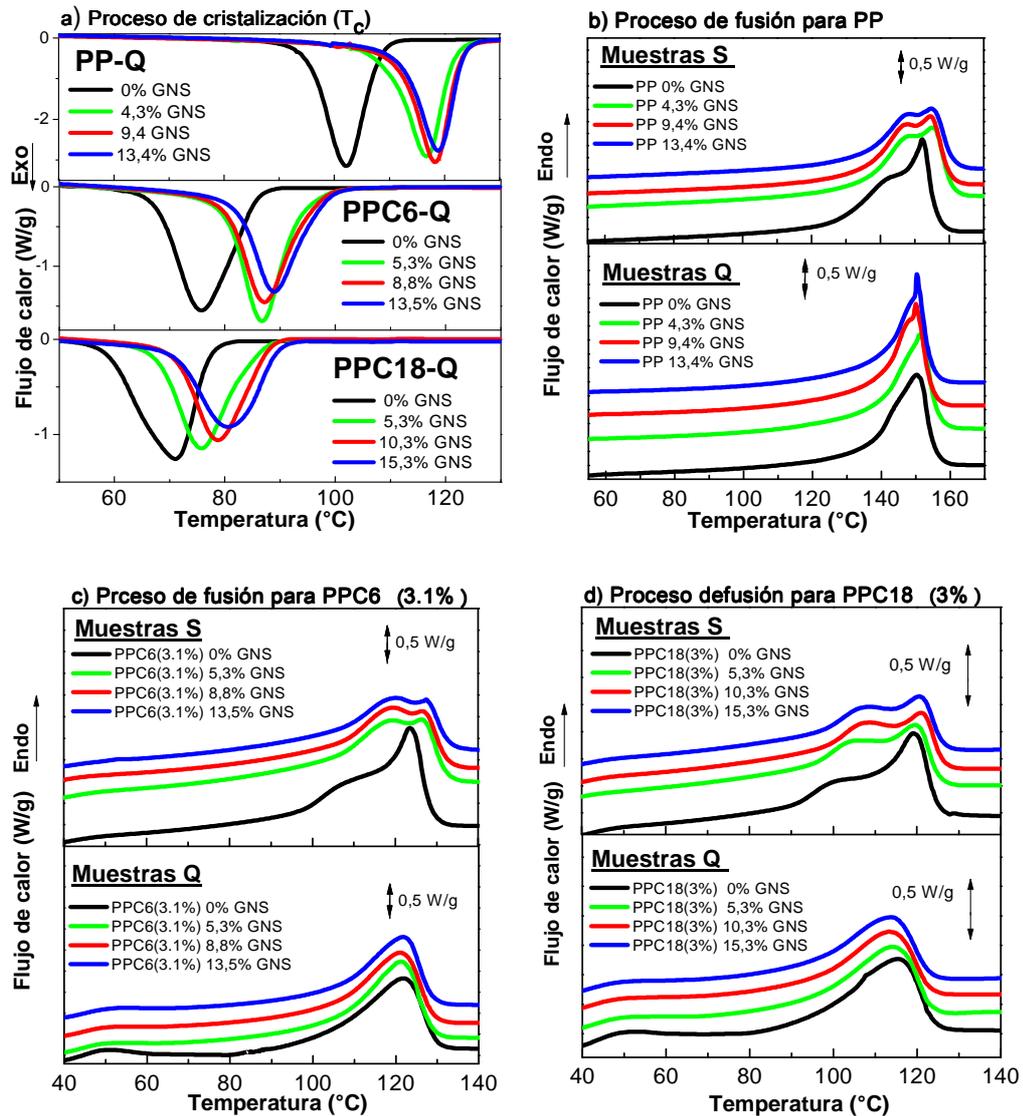


Figura 3.9. Curvas obtenidas por análisis DSC: a) proceso de cristalización para muestras Q; b, c y d) primer proceso de fusión para Muestras Q y S.

En la Figura 3.9 (a) se observa las curvas correspondientes a los procesos de cristalización de los nanocompuestos con GNS, las cuales se desplazan hacia temperaturas mayores, en comparación a sus respectivas matrices sin carga (efecto nucleante). Estas curvas corresponden únicamente a muestras Q, ya que como se observó en la tabla 3.10 el proceso de cristalización no ha sido influenciado por el tratamiento térmico.

Con respecto a las curvas de los procesos de fusión, se pueden apreciar diferencias importantes según el tratamiento aplicado. Todas las muestras S exhiben termogramas de fusión bimodal, esto es característico de polímeros que presentan polimorfismo en su estructura cristalina. El primer proceso que ocurre a temperaturas menores, corresponde a la fusión de cristales que forman una fase ortorrómbica (γ) y el segundo proceso a cristales monoclinicos (α)³¹. El caso del homopolímero es particularmente interesante, ya que además, presenta un aparente grado de polimorfismo para muestras con tratamiento Q, pero únicamente en los compósitos con porcentajes de mayor carga de GNS (Figura 3.9, b). Esto podría dar cuenta de que GNS tiene la capacidad de favorecer la cristalización de fase γ , incluso con un tratamiento térmico de enfriamiento rápido, lo que debe ser confirmado por análisis de difracción de rayos X.

En el caso de las muestras Q, específicamente para los copolímeros PPC6-Q y PPC18-Q, puede observarse otro proceso endotérmico a aproximadamente 50 °C (Figura 3.9, c y d). Este proceso se atribuye a la fusión de pequeños cristales, que se suelen formar en un proceso de cristalización característico de polímeros semicristalinos, conocido como templado o recocido, el cual consiste en la reorganización o formación de pequeños cristales, durante un largo período a temperatura ambiente. Cuando un polímero cristaliza por enfriamiento rápido desde el estado fundido, una fracción de las cadenas no logra cristalizar en ese período de tiempo, ocurriendo posteriormente a temperatura ambiente, formando esta fase cristalina más imperfecta e inestable.

Este proceso no ocurre en los polímeros enfriados lentamente, ya que estos tienen el tiempo suficiente para formar mayor fase cristalina, más perfecta y de mayor estabilidad, la cual no experimenta un posterior proceso de templado.

El análisis calorimétrico por DSC permite comprobar que este pico de fusión que presentan las muestras Q, alrededor de 50°C, se debe a un proceso de templado, ya que al realizar dos ciclos de calentamiento, solo en el primero

se registra dicho proceso, desapareciendo posteriormente antes de la segunda fusión (Figura 3.10).

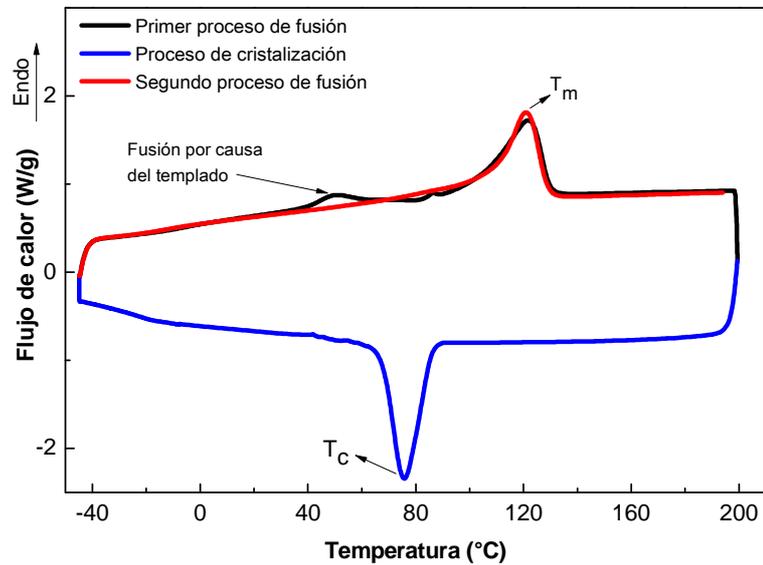


Figura 3.10. Termogramas de calentamiento y enfriamiento por DSC para PPC6(3,1 %) con tratamiento Q.

En la Figura 3.10 se observa cómo, durante el primer calentamiento, se registra la fusión de los cristales formados por el templado del polímero y luego ocurre la fusión total de su fase cristalina mayoritaria (T_m). Posteriormente, durante el enfriamiento, ocurre la cristalización (T_c), para finalmente volver a fundir a su valor de T_m correspondiente. La velocidad de enfriamiento del equipo (20 °C/min) no da el tiempo suficiente para que el proceso de templado ocurra, por lo cual este no aparece en la segunda fusión.

El segundo ciclo de fusión es requerido, principalmente, para estudiar propiedades intrínsecas del material, ya que elimina el historial de tratamiento térmico que tiene el polímero y con la finalidad que sea comparable con otros materiales en iguales condiciones. Sin embargo, para efectos de esta tesis, la mayor información se obtiene de la primera fusión, ya que además de dar información acerca del tratamiento térmico recibido en su etapa de

termoformado, es muy importante para posteriormente contrastar con propiedades como el comportamiento mecánico, ya que este está condicionado en gran parte por las características cristalinas del material. Por lo tanto, todas las fracciones cristalinas fueron calculadas a partir de entalpías que se obtuvieron con el primer ciclo de fusión, incluyendo el proceso de templado.

En la Figura 3.11 se puede apreciar cómo la segunda fusión elimina el historial térmico de una muestra que presenta polimorfismo.

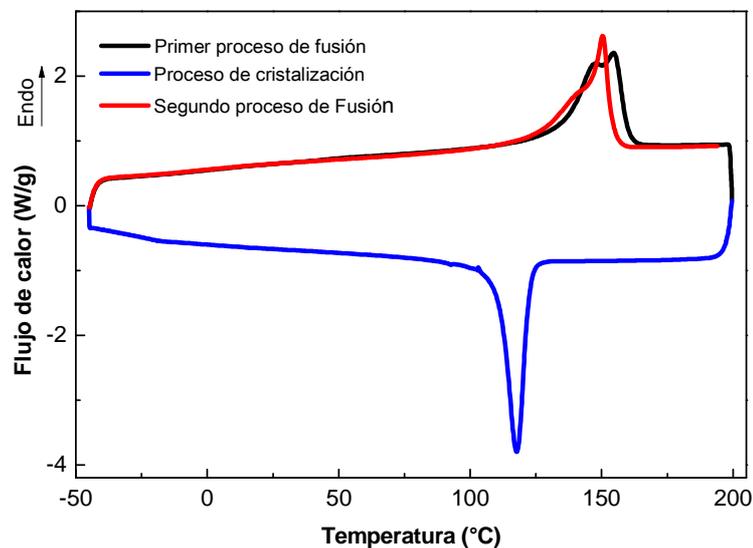


Figura 3.11. Termogramas de calentamiento y enfriamiento por DSC de PP con 9 %m/m de GNS y tratamiento térmico S.

Claramente, en la Figura 3.11 se puede observar las diferentes formas que presentan ambas curvas de fusión del polímero, en sus dos procesos de calentamiento. El primero es del tipo bimodal, característico de las muestras S con polimorfismo α y γ . Posteriormente, la segunda fusión tiene una contribución mucho menor por parte de los posibles cristales ortorrómbicos.

3.2.2.3 Difracción de rayos X

Con el objetivo de estudiar más profundamente la cristalinidad de los materiales, los nanocompuestos fueron caracterizados por difracción de rayos X, ya que este análisis permite identificar y cuantificar las diferentes fases cristalinas presentadas por causa del tratamiento térmico y también por la adición de GNS. En la Figura 3.12 se presenta los difractogramas obtenidos por análisis DRX, correspondientes a los nanocompuestos basados en las 3 matrices estudiadas, con sus correspondientes tratamientos térmicos.

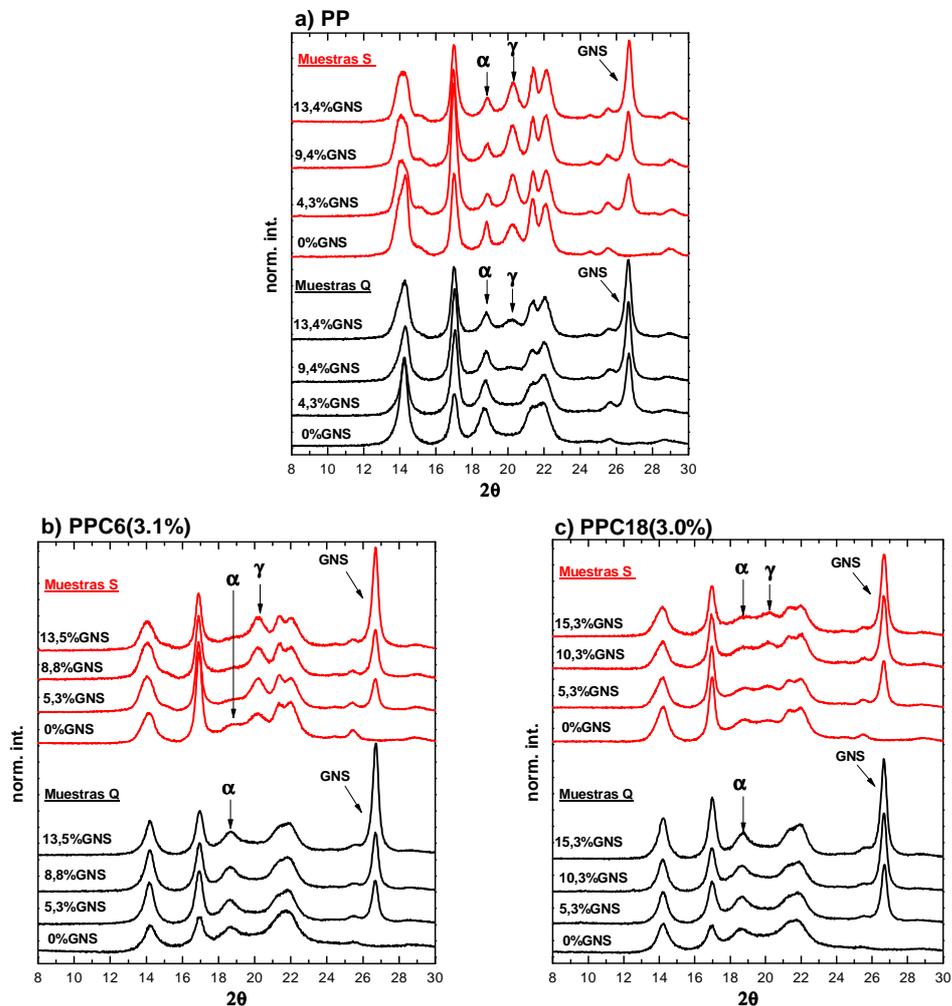


Figura 3.12. Análisis DRX para nanocompuestos con diferentes tratamientos térmicos: a) PP/GNS; b) PPC6(3,1 %)/GNS; c) PPC18(3,0 %)/GNS.

El análisis de difracción de rayos X muestra que, en el caso de nanocompuestos de PP/GNS, una baja velocidad de enfriamiento y la presencia de GNS, favorecen la formación de fase cristalina ortorrómbica ($2\theta \sim 20^\circ$). Si bien todas las muestras del homopolímero con tratamiento S presentan cristalización γ , el pico de difracción correspondiente a esta fase, se hace más intenso que el de la fase monoclinica (α), a medida que la carga de GNS es mayor. La presencia de fase γ incluso en muestras de enfriamiento rápido, demuestra la influencia del GNS en la formación de este tipo de cristalización, como por ejemplo, las muestras Q de PP con 13,4 y 9,4 %m/m de GNS (Figura 3.12 a).

Un efecto similar se observa para PPC6 y sus nanocompuestos, aunque en las muestras S, la fase ortorrómbica es mayormente favorecida. En el caso de copolímeros PPC18, una menor definición de los picos de difracción, indica una menor fracción cristalina, sobre todo en las muestras Q, aunque de igual manera se puede distinguir un alto grado de polimorfismo en las muestras S.

Por otro lado, el pico de difracción que aparece en todos los nanocompuestos ($2\theta = 26,5^\circ$), es característico de GNS, ya que corresponde a la difracción causada por la separación de la nanoláminas de grafeno. Por esta razón, este pico se hace más intenso para mayores concentraciones de carga.

Como fue descrito en la sección experimental, la sustracción de la fase amorfa de los espectros de difracción permite calcular la fracción cristalina de los polímeros. Consecuentemente, es posible integrar individualmente cada pico de difracción para, según sus áreas, determinar la contribución de cada uno de los polimorfos en la fase cristalina. Estos resultados se presentan en la tabla 3.11.

Luego de determinadas las fracciones cristalinas por DRX (f_c^{XDR}), por el método de sustracción del halo amorfo^{157,162}, los cálculos para la determinación de la concentración de cada polimorfo, siguieron las siguientes ecuaciones:

$$f_c(\gamma) = \frac{\text{Área}_{(\gamma)}}{\text{Área}_{(\gamma)} + \text{Área}_{(\alpha)}} \cdot f_c^{XDR} \quad (4)$$

$$f_c(\alpha) = f_c^{XDR} - f_c(\gamma) \quad (5)$$

Tabla 3.11. Fracciones cristalinas calculadas por análisis DRX.

Matrices	[GNS] (%m/m)	Muestras Q					Muestras S				
		f_c^{XDR}	f_c (α)	f_c (γ)	α (%)	γ (%)	f_c^{XDR}	f_c (α)	f_c (γ)	α (%)	γ (%)
PP	-	0,64	0,64	-	100	-	0,73	0,30	0,43	41	59
PP	4,3	0,59	0,59	-	100	-	0,69	0,23	0,46	33	67
PP	9,4	0,58	0,35	0,23	60	40	0,66	0,21	0,45	32	68
PP	13,4	0,58	0,31	0,27	53	47	0,58	0,19	0,39	33	67
PPC6(3,1%)	-	0,50	0,50	-	100	-	0,60	0,22	0,38	37	63
PPC6(3,1%)	5,3	0,51	0,51	-	100	-	0,56	0,16	0,40	28	72
PPC6(3,1%)	8,8	0,51	0,51	-	100	-	0,54	0,11	0,42	21	79
PPC6(3,1%)	13,5	0,47	0,47	-	100	-	0,52	0,14	0,38	27	73
PPC18(3,0%)	-	0,50	0,50	-	100	-	0,58	0,29	0,29	51	49
PPC18(3,0%)	5,3	0,51	0,51	-	100	-	0,52	0,28	0,24	53	47
PPC18(3,0%)	10,3	0,50	0,50	-	100	-	0,53	0,27	0,26	50	50
PPC18(3,0%)	15,3	0,49	0,49	-	100	-	0,52	0,23	0,29	45	55

Los resultados confirman que dentro de las muestras Q, solo el homopolímero de PP es capaz de generar cristalización tipo ortorrómbica, llegando a una fracción de 27 %, lo que corresponde a 47 % de su cristalinidad total, cuando el porcentaje GNS es de 13,4 %m/m, mientras que ambos copolímeros Q, tienen solamente la fase cristalina monoclinica.

Para las muestras de enfriamiento lento, PP y PPC6 tienen un comportamiento similar, ya que ambos polímeros forman siempre mayores porcentajes de cristalización γ , la que aumenta con la presencia de GNS, llegando a valores que superan el 70 % de la fracción cristalina. Para PPC18 (muestras S), las fracciones α y γ son mucho más cercanas, próximas a 50% para cada una y sus

variaciones, producto de la carga GNS, son menos importantes. En general, PPC18 se ve menos afectado por la carga y el tratamiento térmico, debido a que ya posee una menor capacidad de cristalización, por causa de la mayor extensión de la cadena de comonomero.

3.2.2.4 Propiedades mecánicas

Al igual que para los polímeros obtenidos por polimerización *in situ*, se realizaron los ensayos de tensión-deformación. La Tabla 3.12 muestra los resultados obtenidos en la medición de los parámetros anteriormente estudiados, E (módulo de Young), ϵ (elongación a la ruptura) y σ_B (tensión o esfuerzo a la ruptura), para todas las matrices de PP, PPC6 y PPC18, sus respectivos nanocompósitos y tratamientos térmicos.

En general, las propiedades mecánicas que presentan estos materiales tienen una tendencia similar a la que mostraron los nanocompósitos preparados por vía *in situ*, presentados en la sección 3.2.1. Los gráficos que se muestran en la Figura 3.13 dan cuenta de estas tendencias del comportamiento mecánico para cada una de las matrices, con respecto a la cantidad de GNS adicionada y según el tratamiento térmico aplicado.

Tabla 3.12. Propiedades mecánicas de nanocompuestos obtenidos por mezcla en estado fundido.

Matriz	[GNS] (%m/m)	Muestras Q			Muestras S		
		E (MPa)	ϵ (%)	σ_B (MPa)	E (MPa)	ϵ (%)	σ_B (MPa)
PP	-	761 ± 18	802	32 ± 1	912 ± 32	8	37 ± 1
PP	4,3	886 ± 32	6	28 ± 3	1074 ± 32	8	36 ± 1
PP	9,4	1093 ± 43	5	29 ± 2	1158 ± 18	7	34 ± 1
PP	13,4	1091 ± 8	3	25 ± 1	1246 ± 25	4	32 ± 2
PPC6(1,7%)	-	565 ± 5	816	29 ± 3	-	-	-
PPC6(1,7%)	5,0	710 ± 14	13	25 ± 1	-	-	-
PPC6(1,7%)	9,1	782 ± 17	9	25 ± 0.4	-	-	-
PPC6(1,7%)	12,7	898 ± 27	7	25 ± 1	-	-	-
PPC6(3,1%)	-	354 ± 25	845	30 ± 3	479 ± 6	769	33 ± 2
PPC6(3,1%)	5,3	565 ± 33	553	20 ± 2	609 ± 24	444	25 ± 1
PPC6(3,1%)	8,8	600 ± 20	502	19 ± 1	594 ± 20	109	21 ± 0.2
PPC6(3,1%)	13,5	736 ± 14	7	20 ± 0.2	775 ± 13	23	20 ± 0.2
PPC18(0,8%)	-	465 ± 23	757	31 ± 1	-	-	-
PPC18(0,8%)	6,6	642 ± 28	387	24 ± 1	-	-	-
PPC18(0,8%)	9,2	733 ± 9	15	24 ± 0.3	-	-	-
PPC18(0,8%)	13,2	827 ± 7	10	24 ± 1	-	-	-
PPC18(3,0%)	-	144 ± 5	865	24 ± 1	210 ± 9	265	15 ± 1
PPC18(0,8%)	5,3	164 ± 9	580	20 ± 0.4	190 ± 7	399	18 ± 2
PPC18(0,8%)	10,3	238 ± 3	424	15 ± 2	220 ± 8	220	15 ± 1
PPC18(0,8%)	15,3	323 ± 14	64	11 ± 0.3	260 ± 12	67	13 ± 1

E: módulo de Young; ϵ : elongación a la ruptura; σ_B : tensión a la ruptura.

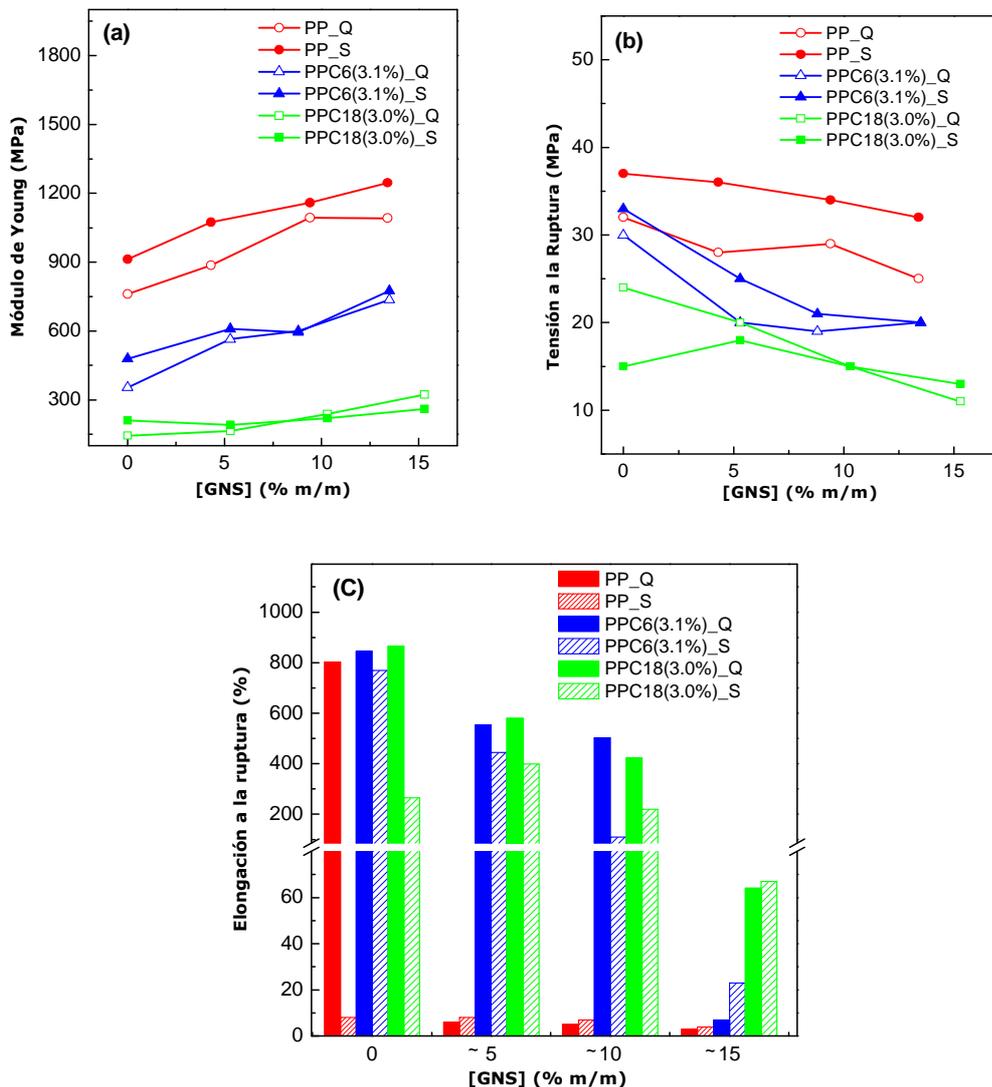


Figura 3.13. Propiedades mecánicas de nanocompuestos obtenidos por mezclado en estado fundido: (a) módulo de Young; (b) tensión a la ruptura, (c) elongación a la ruptura.

El módulo de Young aumenta con el contenido de GNS para todas las matrices utilizadas. Este aumento es más evidente en el caso del homopolímero. También es sobre esta matriz donde se aprecia más significativamente la diferencia que se genera entre las muestras S y Q (Figura 3.13, a). Esto confirma que el aumento del módulo de Young se relaciona con la capacidad de cristalización de los polímeros, ya que si se compara la fracción cristalina entre

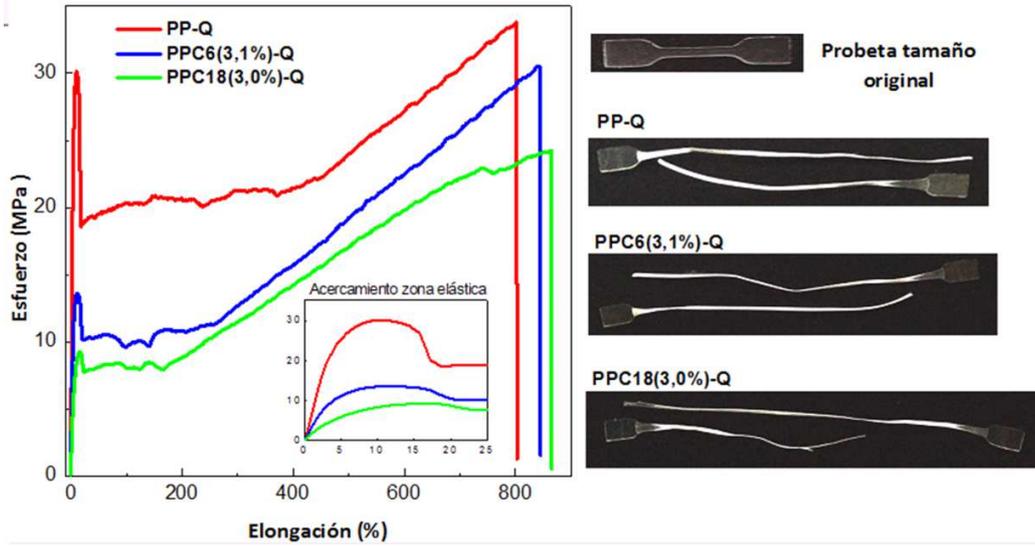
muestras S y Q, existe una diferencia mayor en el caso de los homopolímeros (Tabla 3.10). Esta capacidad de cristalización disminuye para los copolímeros, a medida que el tamaño de cadena de comonomero es mayor, por lo que el incremento del módulo de Young es menos significativo para estos nanocompuestos y se hace independiente del tratamiento térmico recibido. El esfuerzo a la ruptura es mayor para los nanocompuestos más rígidos y quebradizos, como los basados en matriz de PP. σ_B tiende a ser menor para las muestras que tienen mayor elongación a la rotura, sin embargo, la adición de GNS disminuye ligeramente este valor (Figura 3.13, b). Finalmente, los valores de elongación a la ruptura más elevados corresponden a la matriz de PPC18, siendo esta la menos afectada por el tratamiento térmico (Figura 3.13, c).

La elongación a la ruptura es un parámetro que se ve afectado de diferentes maneras, por lo que amerita un análisis más detallado. El tratamiento térmico y la concentración de GNS, generan un impacto diferente sobre esta propiedad, dependiendo de la matriz utilizada.

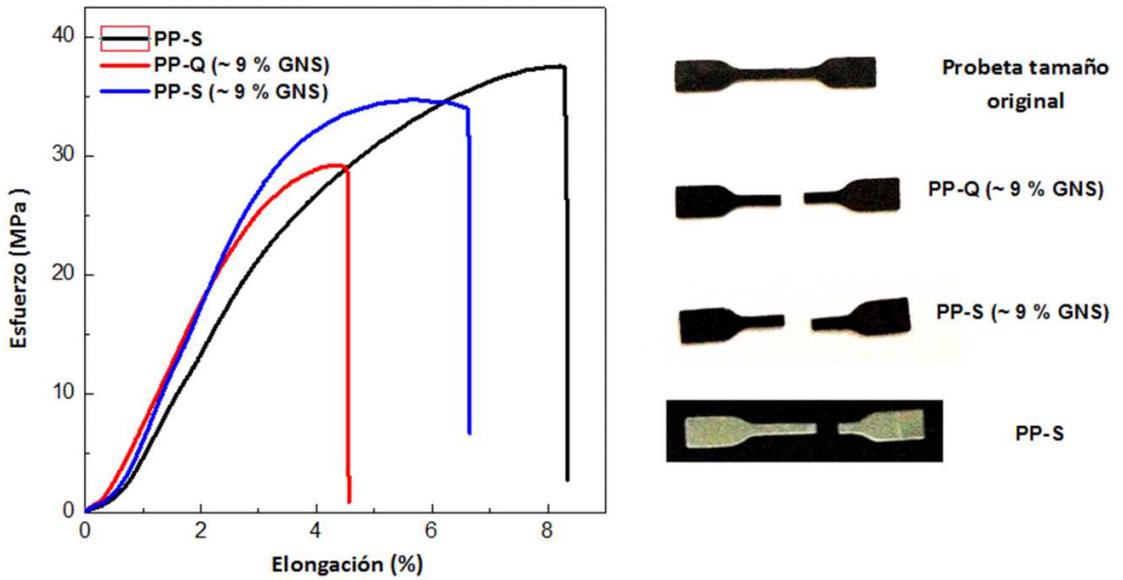
Las matrices de PP, PPC6, y PPC18, sin carga de GNS y enfriadas rápidamente (muestras Q), poseen similares y elevados valores de elongación (~ 800 %). Cuando estas matrices son sometidas a diferentes tratamientos térmicos y, además, se les adiciona GNS como carga, los copolímeros sufren un menor impacto en la disminución de la elongación, ya que tienen un comportamiento más cercano a un elastómero.

Los ensayos mecánicos que se muestran a continuación, demuestran el comportamiento anteriormente descrito, con respecto a la variación de la elongación a la ruptura, según la matriz utilizada, concentración de GNS y tratamiento térmico (Figura 3.14).

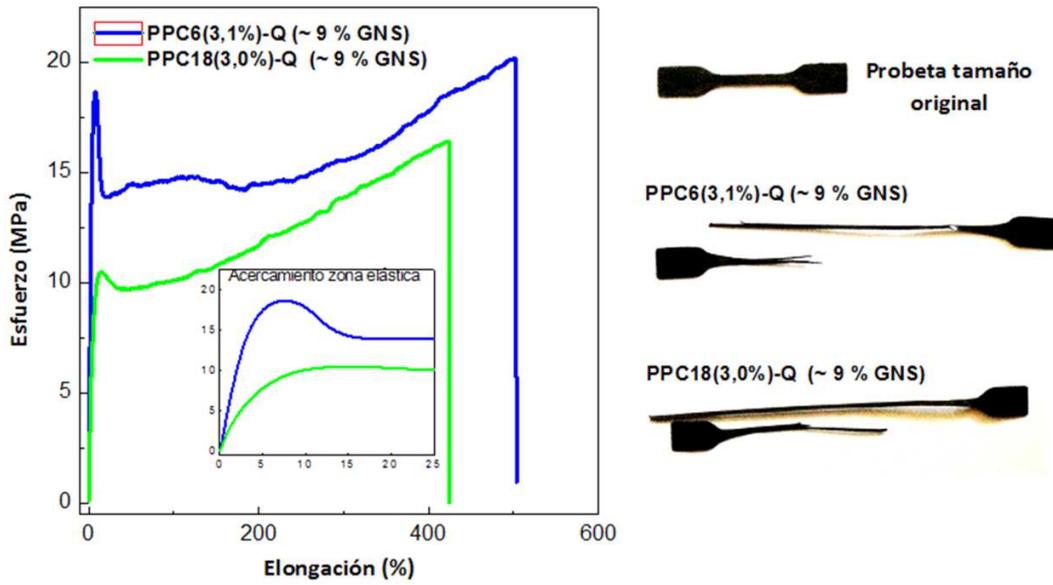
a) Comportamiento mecánico de matrices sin carga



b) Efecto del GNS y tratamiento térmico sobre matriz de PP



c) Efecto del GNS sobre matrices de copolímeros



d) Efecto del tratamiento térmico sobre matrices de copolímeros

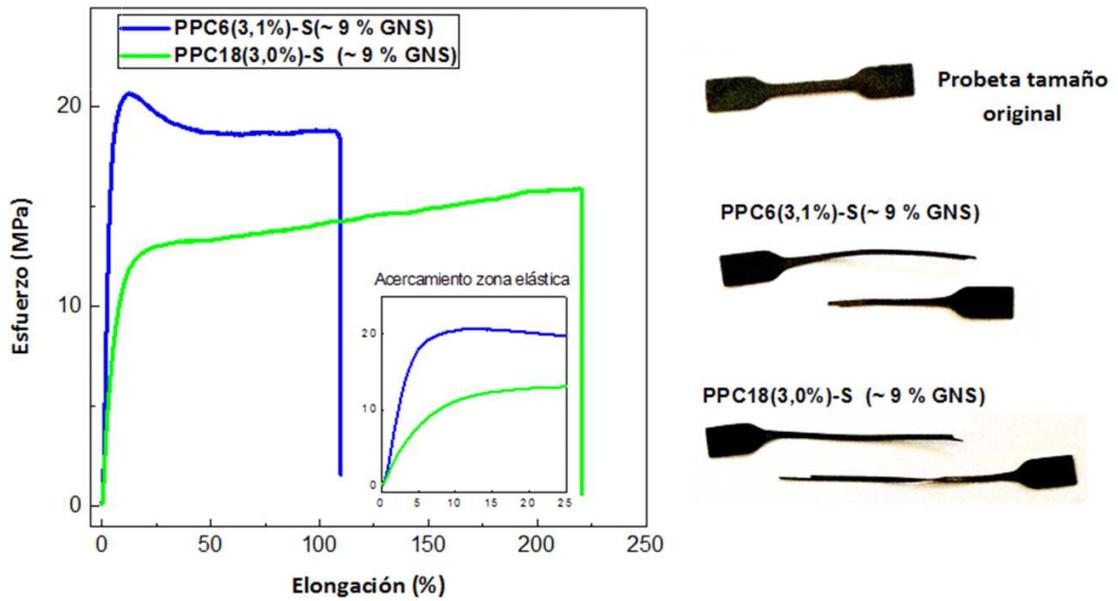


Figura 3.14. Ensayos mecánicos (tensión-deformación) de nanocompuestos de PP, PPC6 y PPC18 con GNS como carga.

En la Figura 3.14 (a), se observan los valores similares de elongación que presentan todas las matrices cuando no poseen carga y han sido enfriadas rápidamente. Las diferencias en su comportamiento mecánico se basan principalmente en los valores de E y σ_B , como fue descrito anteriormente. Posteriormente, en la figura 3.14 (b), la matriz de PP disminuye su elongación considerablemente, llegando a valores que van desde 4 a 8 %, cuando es enfriada lentamente (PP-S) y también cuando se ha incorporado carga de GNS (PP-Q (~9% GNS)).

Finalmente, en las Figuras 3.14 (c) y (d), se observa cómo las matrices de PPC6 y PP18, conservan un buen comportamiento mecánico, con elevadas elongaciones, siendo menos afectadas por el tratamiento térmico y la carga de GNS. Por lo tanto, la matriz de PP es la más sensible al impacto que generan estos dos parámetros, lo que se debe a los cambios que se generan en su cristalinidad, ya que como fue descrito anteriormente, tanto la carga de GNS como la velocidad de enfriamiento, alteran el porcentaje de fracción cristalina y la fracción de los polimorfos α y γ , siendo PP el más afectado, situación que coincide con los cambios en el comportamiento mecánico.

3.2.2.5 Conductividad eléctrica

Las mediciones de conductividad eléctrica, se realizaron por espectroscopía dieléctrica. La Figura 3.15 muestra los resultados obtenidos para los nanocompuestos con diferentes concentraciones de GNS y sobre todas las matrices estudiadas.

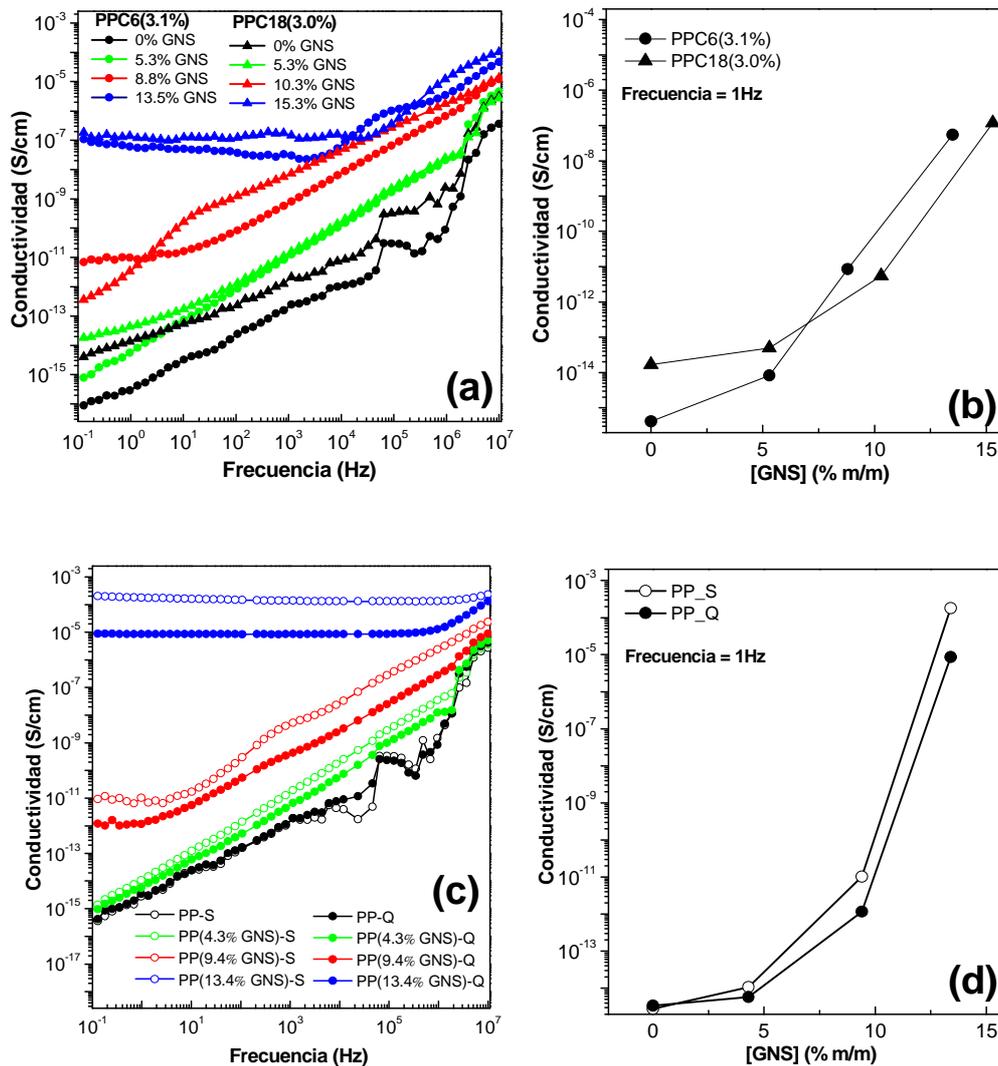


Figura 3.15. Conductividad eléctrica de nanocompuestos de PP, PPC6 y PPC18 con GNS: (a) y (c) respuesta de la conductividad en función de la frecuencia; (b) y (d) conductividad según el contenido de GNS, medida a 1 Hz.

En las Figuras 3.15 (a) y (c), se observa la variación de la conductividad eléctrica de los materiales, con respecto a la frecuencia del campo eléctrico aplicado. Los homo- y copolímeros alcanzan la mayor conductividad cuando el contenido de GNS es entre 13 - 15 %m/m, valores a los cuales la conductividad eléctrica se hace independiente de la frecuencia. Esto ocurre cuando se alcanza el umbral de percolación eléctrica, debido a la formación de una red

interconectada de partículas de GNS a través de la matriz polimérica¹⁵⁹⁻¹⁶¹. Además, las Figuras 3.15 (b) y (d) muestran la conductividad eléctrica medida a un 1 Hz, con respecto a la concentración de GNS. Estos resultados revelan que PPC18 requiere una mayor concentración de GNS en comparación con PPC6, para lograr las mismas conductividades ($\sim 10^{-6}$ S/cm) (Figura 3.15, b). Este comportamiento se produce para altas concentraciones de GNS (sobre 8 %m/m), es decir, cuando el umbral de percolación ya ha sido alcanzado. Por lo tanto, existe un efecto sobre la conductividad eléctrica, causado por el tipo de matriz. En este caso, la diferencia de longitud de cadena lateral del comonomero. Por otro lado, PP/GNS puede convertirse en un material semiconductor, al alcanzar una conductividad eléctrica del orden de 10^{-4} S/cm (Figura 3.15, d).

Los resultados parecen demostrar que la conductividad eléctrica se relaciona también con el grado de cristalinidad, ya que PP-S posee valores mayores que PP-Q, para una misma concentración de GNS y también porque los copolímeros tienen valores de conductividad más bajos que los nanocompuestos de PP, tendencia que se puede observar en la Figura 3.16.

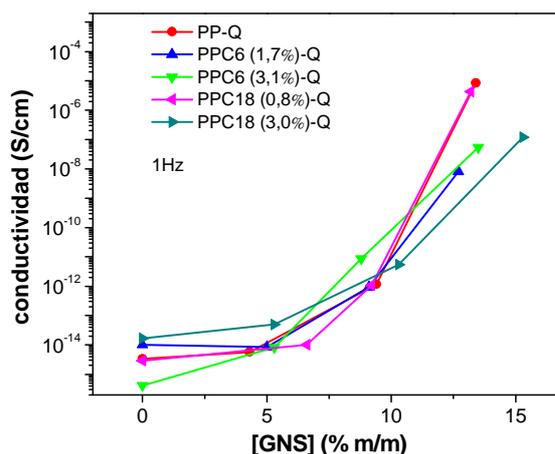


Figura 3.16. Conductividad eléctrica de las matrices poliméricas, con respecto a la concentración de GNS.

3.3 SISTEMAS DE CATALIZADORES SOPORTADOS, PARA LA SÍNTESIS DE POLIPROPILENO

Uno de los objetivos aquí propuestos es el estudio de nuevos soportes para la catálisis en la polimerización de PP. El soporte elegido para este estudio es una sílice mesoporosa, del tipo MCM-41, de tamaño de partícula nanométrico. Su estudio se divide en varias etapas: en primer lugar, se realizó una caracterización de esta, principalmente de sus parámetros texturales. Posteriormente, se estudiaron una serie de metodologías de impregnación del catalizador metalocénico sobre estas nanopartículas, para conseguir el sistema heterogéneo y luego se realizaron los ensayos de polimerización, con el fin de corroborar la actividad catalítica de este sistema. Finalmente, se realizó la caracterización de los nanocompuestos obtenidos, ya que las nanopartículas de soporte quedan incorporadas y dispersas en la matriz de PP.

3.3.1 Caracterización de nanopartículas de MCM-41 (NMCM-41)

La NMCM-41 fue caracterizada por análisis de adsorción de nitrógeno. En la Figura 3.14 se presenta la isoterma de adsorción-desorción y en la Figura 3.18, la distribución del tamaño de poro obtenida por el método BJH.

En la isoterma se puede apreciar una pequeña histéresis, lo que indica que los procesos de adsorción y desorción son muy similares. Esto es característico de una sílice mesoporosa del tipo MCM-41, que posee poros en forma de canales¹⁵³.

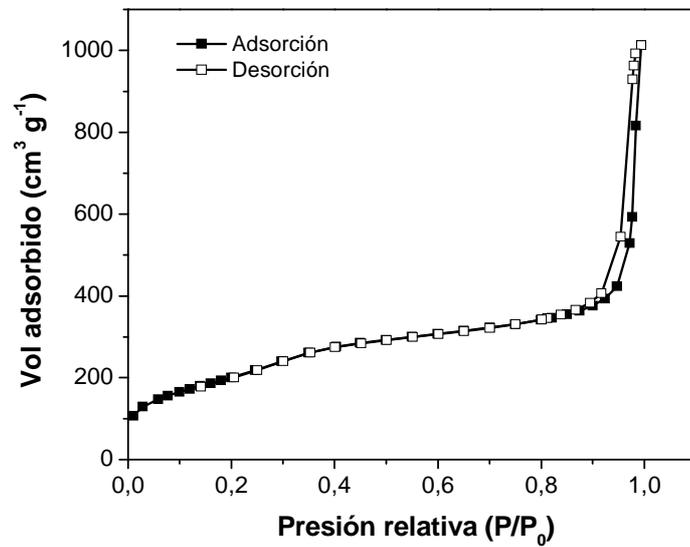


Figura 3.17. Isothermas de adsorción de nitrógeno de NMCM-41.

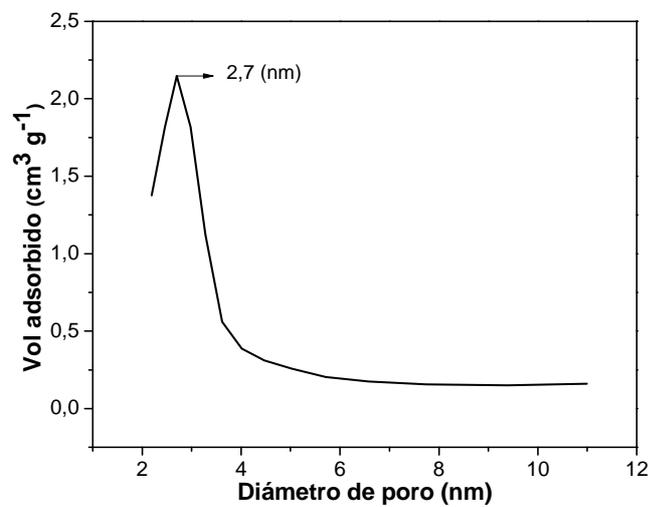


Figura 3.18. Distribución de tamaño del diámetro de poro de NMCM-41.

La Figura 3.18 muestra que el diámetro de poro posee una estrecha distribución, con un valor máximo de volumen adsorbido de 2,7 nm de diámetro. Otros parámetros interesantes son el área superficial y volumen de poro, presentados en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Parámetros de la NMCM-41.

Área Superficial ^(a) (m ² /g)	Volumen de poro ^(b) (cm ³ /g)	Diámetro de poro ^(b) (nm)
734	0,47	2,7

^(a) Área superficial obtenida por el método BET; ^(b) parámetros obtenidos por el método BJH.

El área superficial es muy elevada y muy cercana a lo reportado en literatura para este tipo de materiales con tamaños de partícula nanométrico¹⁵³.

3.3.2 Estudio de metodologías de impregnación de Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ sobre NMCM-41

El propósito fundamental de este estudio es fijar el catalizador sobre el soporte de NMCM-41, como también que el soporte utilizado pueda actuar como nanocarga, para obtener nanocompósitos. Para esto fue necesario realizar un estudio de metodologías de impregnación y obtener un catalizador heterogéneo eficiente en la polimerización de propileno.

Se estudiaron tres metodologías para realizar la impregnación. En las dos primeras se prepararon los sistemas **Cat-A** y **Cat-B**, las cuales se diferencian experimentalmente en la temperatura de secado del soporte y concentración del catalizador. Como ya fue descrito en la sección experimental, para ambos se determinaron los rendimientos de impregnación. Estos se presentan en la Tabla 3.14.

La tercera metodología, sistema **Cat-C**, consiste en realizar la impregnación del catalizador minutos antes de incorporar las nanopartículas dentro del reactor de polimerización. Tomando en cuenta que las metodologías anteriores permitieron conocer la capacidad de impregnación que posee la NMCM-41, se utilizaron ahora menores concentraciones de Zr, para asegurar un 100 % de

rendimiento en la impregnación. Experimentalmente, esto se pudo constatar al realizar un análisis de polimerización con el sobrenadante del soporte recién impregnado, el cual no registró actividad catalítica, indicando que no existe catalizador disuelto en fase homogénea. Esta técnica permite modificar la cantidad de soporte que se desea incorporar y, así, obtener nanocompuestos con diferentes porcentajes de carga. Además, permite controlar la concentración de catalizador que se desea utilizar en la polimerización.

En la Figura 3.19 se representa un esquema de las metodologías de impregnación descritas.

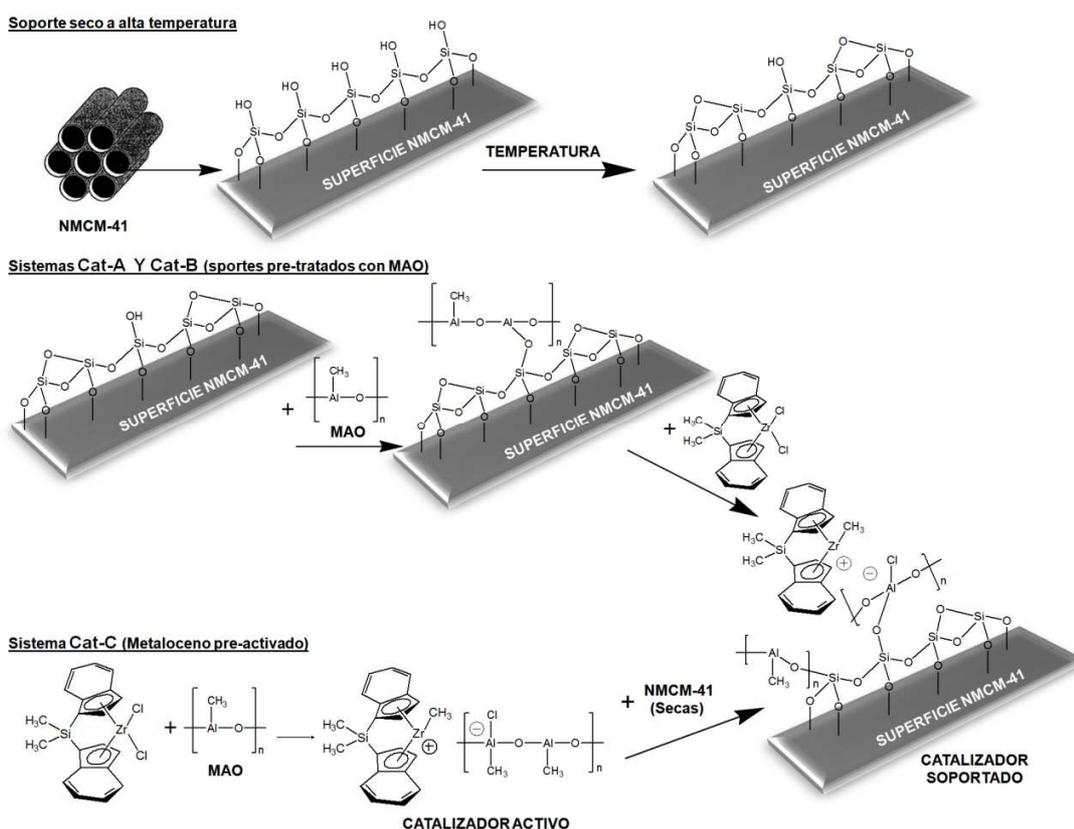


Figura 3.19. Metodologías de impregnación, para sistemas soportados: Cat-A, Cat-B y Cat-C.

Tabla 3.14. Resultados de la impregnación de MCM-41 para Cat- A y Cat-B.

Catalizador	[Zr] esperada (%m/m)	[Zr] real (%m/m)	Rendimiento impregnación (%)
Cat-A	0,7	0,43	61,4
Cat-B	0,5	0,36	72

^(a)Concentración de Zr obtenida por ICP.

El análisis ICP muestra que el porcentaje de Zr es menor al esperado para ambos sistemas. Esto indica que el soporte posee una determinada capacidad para impregnarse con metaloceno. La concentración real de Zr obtenida por ICP permite calcular el rendimiento de impregnación, el cual resultó ser mayor para Cat-B, atribuyéndose esto a que la temperatura de secado fue menor, permitiendo una concentración óptima de grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) para fijar el catalizador a la superficie de las nanopartículas.

3.3.3 Reacciones de polimerización de propileno

Esta etapa consintió en realizar ensayos de polimerización con los catalizadores soportados Cat-A y Cat-B, para el estudio del efecto de la NMCM-41 como soporte, evaluando la actividad catalítica e influencias en el peso molecular. Los resultados de estas polimerizaciones se muestran en la Tabla 3.15.

En primer lugar se puede observar que ambos catalizadores muestran actividades catalíticas bastante menores que las del sistema homogéneo presentado en las secciones 3.2 y 3.1. Esto sucede debido a que no todo el catalizador soportado se encuentra activo en la superficie de NMCM-41 para reaccionar con el monómero. Se postula que parámetros difusionales y posible desactivación del metaloceno disminuyen la actividad catalítica.

Tabla 3.15. Resultados de polimerizaciones con catalizadores impregnados sobre MCM-41.

catalizador	T (°C)	t (h)	Rendimiento (g de PP)	Actividad (kg/n_{Zr}.bar. h)	M_w (g/mol)
Cat-A	25	1	9,5	237	114800
Cat-A	50	1	11,9	297	64700
Cat-A	50	1,5	17,3	288	61800
Cat-A	40	1,5	14,8	246	79800
Cat-B	40	1	17,8	557	82900
Cat-B	25	1	17,1	554	121300

Condiciones de polimerización: P=3,4 Bar; Vol = 0,5L; Al/Zr = 1000; mol de Zr: Cat-A=12 μmol, Cat-B = 9 μmol.

El comportamiento del Cat-A demuestra que no hay una variación importante en su actividad catalítica. Al igual que en los casos anteriores, el máximo de actividad la presenta a mayores temperaturas de reacción, pero sus pesos moleculares descienden, luego, con el aumento del tiempo de reacción se puede obtener mayor masa de polímero (rendimiento), lo que expresado en valores de actividad, sigue sin generar una variación significativa.

Con respecto a Cat-B, el cual posee menor cantidad de Zr impregnado, como ya se presentó en la Tabla 3.14, se puede ver que genera una mayor actividad catalítica que Cat-A. Esto se puede atribuir al efecto anteriormente discutido, acerca de la modificación superficial que sufre el soporte al haber sido secado a temperaturas menores, lo que finalmente influye en que el catalizador se encuentre más expuesto en la superficie y disponible para reaccionar. Por lo tanto, se puede deducir que la impregnación para Cat-B resultó ser más adecuada para la polimerización de polipropileno, no tan solo por su mayor actividad, sino porque además este presenta pesos moleculares mayores, en alrededor de 10.000 g/mol en comparación con los obtenidos en reacciones homogéneas, a una misma temperatura de reacción.

3.3.4 Obtención de nanocompuestos PP/NMCM-41 utilizando Cat-C

Los estudios de Cat-A y Cat-B permitieron conocer la capacidad de impregnación de las nanopartículas. Posteriormente, se preparó Cat-C, ajustando la concentración de catalizador según lo deseado y la cantidad de soporte para la preparación de nanocompuestos. Esta técnica se ha optimizado, de manera que el tiempo de impregnación es mucho menor y además, permite prescindir de los procesos de lavado y secado que las metodologías anteriores requieren. La Tabla 3.16 muestra los resultados de los ensayos de polimerización realizados con esta metodología.

Tabla 3.16. Resultados de polimerizaciones con catalizador Cat-C.

Reacción	mol Zr (μmol)	Rendimiento (g de PP)	NMCM-41 (%m/m) ^(a)	Actividad (kgPP/n _{Zr} .bar. h)	M _w (g/mol)
1	5	13,1	5	1009	111.100
2	5	6,4	9,5	493	96.700
3	6	19,3	2,4	1276	110.400
4	6	12,6	4,4	833	100.900

Condiciones de polimerización: P=2,5 Bar; Vol = 0,5 L; Al/Zr=1000; t = 1 h; T = 25 °C. ^(a) NMCM-41 determinado por TGA (%m/m).

Los resultados muestran que se consiguieron actividades más elevadas que los catalizadores soportados con las metodologías anteriores. Posiblemente, al realizarse la impregnación minutos antes de ser incorporados al reactor de polimerización y la eliminación de los procesos de lavado y secado, hacen que la manipulación del catalizador sea mucho más simple, lo que puede evitar una posible desactivación del catalizador.

Por otra parte, cuando se aumenta la cantidad de carga de NMCM-41 hay una disminución en la actividad catalítica (ver reacciones 1 y 2), por lo tanto, hay una desactivación del catalizador en presencia de las nanopartículas de MCM-41, pero al aumentar levemente la cantidad de mol de Zr, es posible obtener mayor cantidad de polímero (reacción 3 y 4). Esta técnica resultó apropiada

para obtener nanocompuestos con diferentes porcentajes de incorporación, lo que se pudo corroborar por el análisis termogravimétrico presentado en la Figura 3.20.

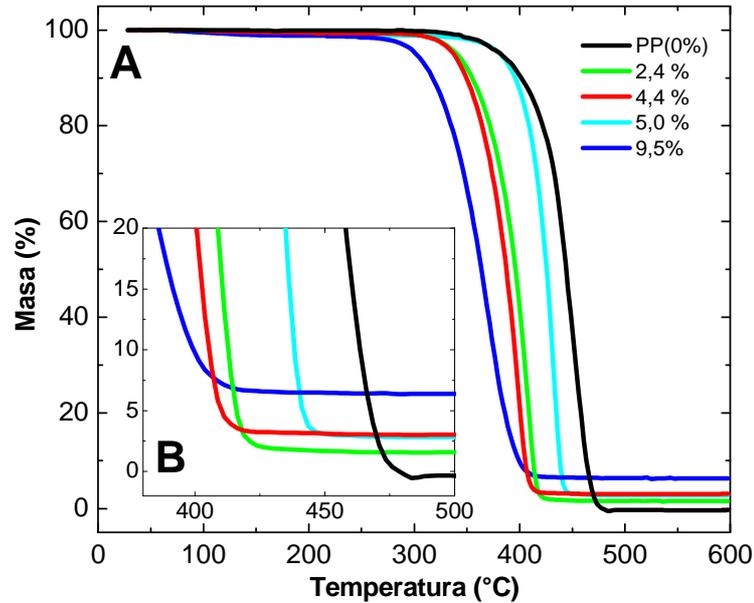


Figura 3.20. (A) Análisis TGA de nanocompuestos (PP/NMCM-41) obtenidos con Cat-C; (B) ampliación de la zona residual del análisis.

Como se puede apreciar en el análisis TGA, las muestras mantienen un residuo luego de su descomposición total, lo que corresponde a NMCM-41 que queda incorporada en la matriz de PP. Además, se puede ver el efecto de la nanocarga en la estabilidad térmica de estos nuevos materiales, que para este caso hace disminuir la temperatura de descomposición a porcentajes de incorporación más elevados.

3.3.4.1 Microscopía TEM

En la Figura 3.21 se puede observar las imágenes correspondientes a microscopía TEM de un nanocompuesto con un 9,5 % m/m de NMCM-41.

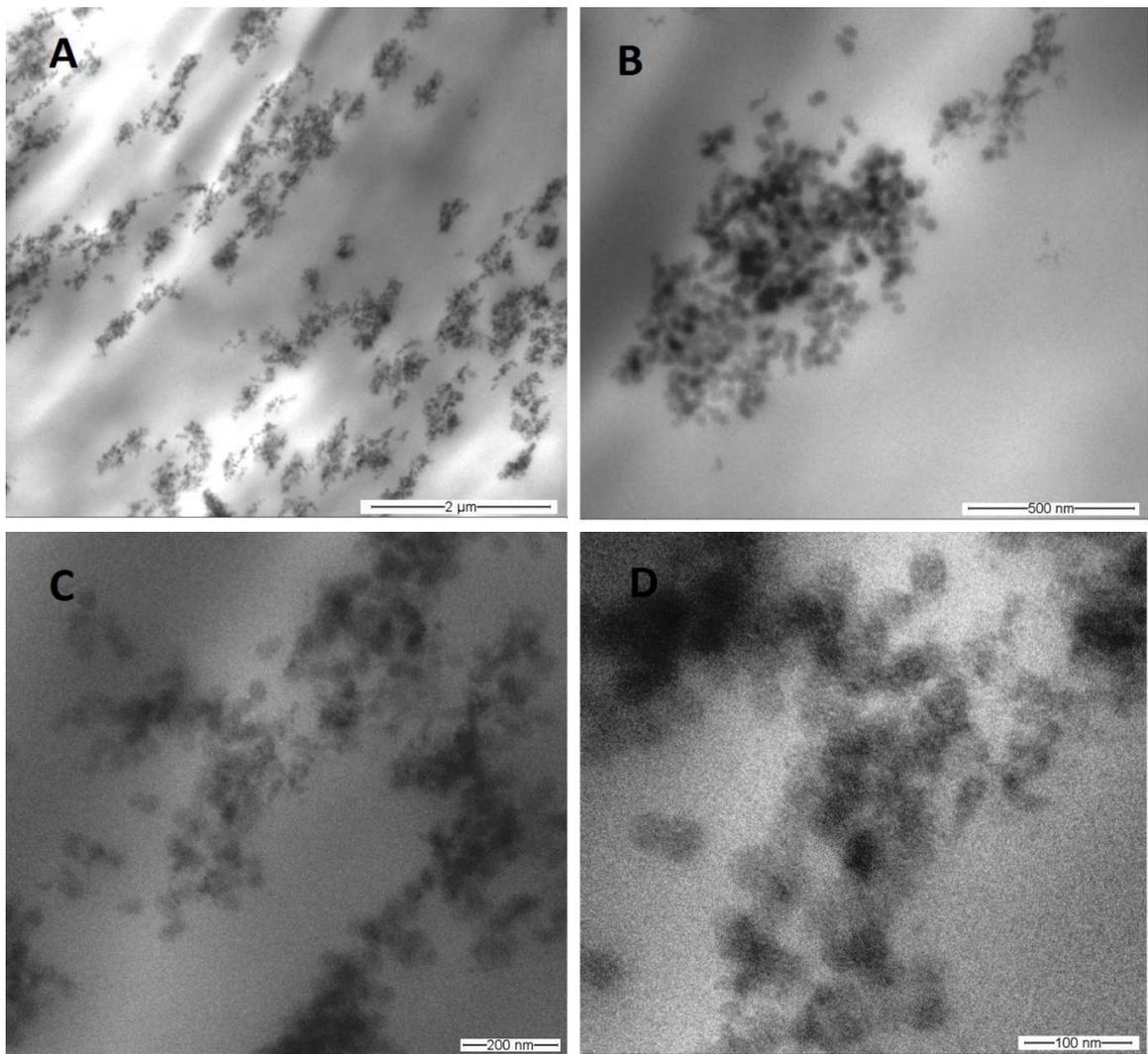


Figura 3.21. Imágenes de microscopía TEM de PP/NMCM-41 (9,5 %m/m).

En la imagen de la Figura 3.21(A) se puede observar que las partículas se distribuyen formando pequeños aglomerados dentro de la matriz polimérica. Con un acercamiento mayor (imágenes B, C y D), es posible distinguir cada unidad, donde además se observa que poseen tamaños de aproximadamente 50 nm.

3.3.4.2 Propiedades de nanocompósitos PP/NMCM-41

La optimización de la metodología de polimerización con el sistema heterogéneo “Cat-C”, permitió la síntesis de una serie de nanocompósitos PP/NMCM-41, con diferentes concentraciones de nanopartículas, con el objetivo de estudiar la influencia de la carga en las propiedades del producto final. La Tabla 3.17 resume los resultados de la evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas, con respecto a la concentración de NMCM-41 en el nanocompósito. Además, se determinó el peso molecular y su polidispersidad.

Tabla 3.17. Propiedades fundamentales de nanocompósitos PP/NMCM-41.

Muestra	[NMCM-41] ^a (%m/m)	M _w (g/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	T _c (°C)	f _c (%)	T _{onset} ^a (°C)	E (Mpa)	ε (%)	σ _b (Mpa)
PP	0,0	110000	1,4	151	105	57	401	761 ± 18	802	32 ± 1
PP/NMCM-41	1,3	110000	1,8	150	109	63	412	884 ± 19	8	30 ± 2
PP/NMCM-41	1,6	114000	1,9	151	108	58	426	876 ± 7	10	31 ± 1
PP/NMCM-41	2,6	110000	1,7	148	108	65	434	912 ± 4	6	30 ± 1
PP/NMCM-41	3,0	110000	1,8	149	113	62	435	944 ± 26	7	32 ± 1
PP/NMCM-41	5,9	97000	2,0	146	110	70	404	935 ± 16	5	29 ± 1

^a Resultados obtenidos por análisis TGA; f_c calculada según entalpía de la primera fusión.

Se puede observar que, si bien no hay una influencia importante en el peso molecular promedio, sí se genera un leve aumento de la polidispersidad. Esto se puede relacionar con un efecto secundario de la desactivación del catalizador. Como se explicó anteriormente, las reacciones de polimerización en fase heterogénea poseen una limitante en cuando a la difusión del monómero hacia el centro activo, que va en aumento a medida que el polímero crece alrededor de la partícula, lo que puede limitar el crecimiento de algunas cadenas, generando un menor tamaño. Este efecto es leve, ya que no alcanza a disminuir el valor del peso molecular promedio, pero sí indica una menor semejanza entre los sitios activos durante el crecimiento del polímero, por lo que se generan cadenas con una distribución de tamaños mayor.

Con respecto a las propiedades térmicas, la temperatura de fusión no sufre variaciones significativas con adición de NMCM-41, en cambio la T_c experimenta un leve aumento, por lo que al igual que en el caso de GNS, existe un efecto nucleante. Por otro lado, la temperatura de degradación (T_{onset}), aumenta hasta en 34 °C con respecto a PP, cuando se ha adicionado una carga de 3 %m/m. Sin embargo, cuando la carga es mayor (5,9 %m/m), predomina el efecto que cataliza la degradación, como el de las zeolitas que se utilizan en pirólisis y craqueo, por lo que la T_{onset} vuelve a descender.

Las propiedades mecánicas no son las mejores, como lo que se espera para el uso de un nanorefuerzo, ya que el módulo de Young aumenta levemente con respecto a la carga, además, una gran desventaja que se genera, es la drástica caída de la elongación a la ruptura, transformando estos nanocompuestos en materiales muy quebradizos.

La razón por la cual NMCM-41 no genera los resultados esperados como refuerzo mecánico, podía ser el alto grado de aglomeración de las nanopartículas, visto anteriormente por microscopía TEM, donde se aprecia, en general, una mala dispersión de las partículas en la matriz polimérica. Por lo tanto, el comportamiento de estos materiales se asemeja más a un microcompósito, ya que cada aglomerado se comporta como una partícula individual. Por las concentraciones de carga estudiadas, no se generan cambios significativos ni favorables en el comportamiento mecánico.

Los ensayos y graficas individuales de las propiedades presentadas en la Tabla 3.17 se encuentran en la sección de anexos.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Con respecto a la obtención de nanocompuestos con GNS como carga, las conclusiones generales son las siguientes:

- La síntesis de matrices basadas en copolímeros de PPC6 y PPC18, para su uso en la preparación de nanocompuestos con GNS como carga, permite obtener materiales conductores de electricidad, que además presentan aumentos en la temperatura de cristalización y mejoras en su estabilidad térmica. Estos materiales también poseen un excelente comportamiento mecánico, lo que permite adicionar mayores porcentajes de carga, sin afectar significativamente su elasticidad.
- El comportamiento mecánico puede ser controlado según el tipo de comonomero, su concentración en la matriz de PP y el porcentaje de carga adicionado. De esta manera, se mantiene la versatilidad característica de estos materiales del tipo poliolefínicos, ya que es posible diseñar un nanocompuesto de características específicas, según las propiedades deseadas para una determinada aplicación.

Otras conclusiones específicas a considerar son:

- La disminución de la temperatura de reacción, lleva a pesos moleculares mayores en las reacciones de homo- y copolimerización de PP con alfa-olefinas.
- Las propiedades mecánicas de los copolímeros cambian según la incorporación de las alfa-olefinas y sus tamaños: el módulo de Young decrece y la elongación a la ruptura aumenta, para comonomeros de mayor longitud de cadena.

- El efecto que provoca el largo de cadena de los comonómeros en las propiedades mecánicas, adquiere mayor importancia cuando las incorporaciones bordean el 3 % mol, siendo la matriz compuesta por PPC18, la menos afectada en cuanto a la pérdida de elasticidad y aumento en la fragilidad con la incorporación de carga de GNS.
- La velocidad de enfriamiento en el proceso de cristalización desde el estado fundido, es determinante en la cristalinidad de los nanocompuestos obtenidos, principalmente los basados en homopolímero de PP, donde un enfriamiento lento favorece la cristalización de la fase ortorrómbica sobre la monoclinica.
- La polimerización *in situ* y mezcla en estado fundido presentan tendencias muy similares con respecto al cambio que genera la adición de GNS en sus propiedades, por lo que la conveniencia entre utilizar una de estas dos técnicas, difiere en los costos y desventajas que puedan tener cada una. Por ejemplo, la disminución de la actividad catalítica en la polimerización *in situ* o el proceso de fundición adicional para la mezcla en estado fundido, lo que se puede traducir en un costo energético.

Con respecto a la utilización de NMCM-41 como nanocarga y soporte de catalizadores metallocenos, las conclusiones son las siguientes:

- Se demuestra que las nanopartículas de sílice mesoporosa NMCM-41, son adecuadas para su uso como soporte en la preparación de catalizadores metallocénicos heterogéneos y que además la metodología de impregnación estudiada, permite el control de la concentración de catalizador y cantidad de nanopartículas deseadas en el compuesto final. Esta metodología es experimentalmente mucho más simple que la mayoría de los procedimientos descritos en literatura, ya que disminuye considerablemente

el número de etapas y tiempo de reacción, durante la impregnación del catalizador sobre el soporte.

- El sistema “Cat-C” es el más conveniente para la polimerización de propileno, ya que genera actividades catalíticas mayores que los otros sistemas estudiados. Sin embargo, el pequeño tamaño de las nanopartículas, hace que no se obtenga una dispersión óptima, por lo que los cambios y mejoras en las propiedades del material, son menos significativos.

REFERENCIAS

1. thinkingnexas.com: http://thinking.nexas.com/sites/default/files/report/field_attachment_prospectus/201305/POPS_202013_Prospectus.pdf.
2. W. Kaminsky, K. Wiemann. *Composite Interfaces* **2006**, *13*, 365-375.
3. T. C. M. Chung. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6671-6698.
4. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, M. Peraldo. *J. Polym. Sci.* **1957**, *26*, 120.
5. G. Natta. *Journal of Polymer Science* **1955**, *16*, 143-154.
6. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio. *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1708-1710.
7. W. Kaminsky, A. Laban. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *222*, 47-61.
8. A. E. Hamielec, J. B. P. Soares. *Progress in Polymer Science* **1996**, *21*, 651-706.
9. V. Busico, R. Cipullo. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 443-533.
10. P. Cossee. *Journal of Catalysis* **1964**, *3*, 80-88.
11. Y. V. Kissin, L. A. Rishina. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 1353-1365.
12. L. A. Castonguay, A. K. Rappe. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5832-5842.
13. J. Huang, G. L. Rempel. *Progress in Polymer Science* **1995**, *20*, 459-526.
14. K. Soga, T. Shiono. *Progress in Polymer Science* **1997**, *22*, 1503-1546.
15. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 2975-2976.
16. D. S. Breslow, N. R. Newburg. *Journal of the American Chemical Society* **1957**, *79*, 5072-5073.
17. W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, E. Heins, H. Sinn. *Die Makromolekulare Chemie* **1974**, *175*, 443-456.
18. W. Kaminsky. *Catalysis Today* **1994**, *20*, 257-271.
19. E. Y.-X. Chen, T. J. Marks. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1391-1434.
20. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 1451-1457.
21. J.-N. Pédeutour, H. Cramail, A. Deffieux. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *176*, 87-94.

22. W. Kaminsky, In *Advances in Catalysis*; Academic Press, **2001**, pp 89-159.
23. L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1253-1346.
24. G. W. Coates. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1223-1252.
25. L. Resconi, F. Piemontesi, G. Francisccono, L. Abis, T. Fiorani. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025.
26. G. Natta, P. Corradini. *Il Nuovo Cimento (1955-1965)* **1960**, *15*, 40-51.
27. S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Brueckner, A. J. Lovinger, F. J. Padden. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2615-2622.
28. E. Pérez, D. Zucchi, M. C. Sacchi, F. Forlini, A. Bello. *Polymer* **1999**, *40*, 675-681.
29. R. Thomann, C. Wang, J. Kressler, R. Mülhaupt. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8425-8434.
30. K. Mezghani, P. J. Phillips. *Polymer* **1997**, *38*, 5725-5733.
31. S. Brückner, S. V. Meille, V. Petraccone, B. Pirozzi. *Progress in Polymer Science* **1991**, *16*, 361-404.
32. A. Marigo, C. Marega, R. Saini, I. Camurati. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79*, 375-384.
33. R. Krache, R. Benavente, J. M. López-Majada, J. M. Pereña, M. L. Cerrada, E. Pérez. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6871-6878.
34. S. V. Meille, D. R. Ferro, S. Brückner. *Macromolecular Symposia* **1995**, *89*, 499-511.
35. D. Fischer, R. Mülhaupt. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, *195*, 1433-1441.
36. J. Suhm, J. Heinemann, Y. Thomann, R. Thomann, R.-d. Maier, T. Schleis, J. Okuda, J. Kressler, R. Mulhaupt. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 553-563.
37. H. Palza, J. M. López-Majada, R. Quijada, R. Benavente, E. Pérez, M. L. Cerrada. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 1221-1230.
38. C. Ruiz-Orta, R. G. Alamo. *Polymer* **2012**, *53*, 810-822.
39. J. Arranz-Andrés, R. Benavente, B. Peña, E. Pérez, M. L. Cerrada. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2002**, *40*, 1869-1880.
40. J. M. López-Majada, H. Palza, J. L. Guevara, R. Quijada, M. C. Martínez, R. Benavente, J. M. Pereña, E. Pérez, M. L. Cerrada. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2006**, *44*, 1253-1267.
41. K. Jeon, H. Palza, R. Quijada, R. G. Alamo. *Polymer* **2009**, *50*, 832-844.

42. H. Palza, J. M. López-Majada, R. Quijada, J. M. Pereña, R. Benavente, E. Pérez, M. L. Cerrada. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 2259-2267.
43. M. L. Cerrada, M. J. Polo-Corpa, R. Benavente, E. Pérez, T. Velilla, R. Quijada. *Macromolecules* **2009**, *42*, 702-708.
44. H. Palza, T. Velilla, R. Quijada. *Polymer - Plastics Technology and Engineering* **2006**, *45*, 85-94.
45. M. E. Vanegas, R. Quijada, G. B. Galland. *Polymer* **2010**, *51*, 4627-4631.
46. N. Naga, G. Tsuchiya, A. Toyota. *Polymer* **2006**, *47*, 520-526.
47. D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A.-M. Schauwienold, U. Weingarten. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, *160*, 97-105.
48. I. Tritto, L. Boggioni, D. R. Ferro. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 212-241.
49. E. Pérez, J. M. Gómez-Elvira, R. Benavente, M. L. Cerrada. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6481-6490.
50. J. Arranz-Andrés, R. Parrilla, M. L. Cerrada, E. Pérez. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8557-8568.
51. A. García-Peñas, J. M. Gómez-Elvira, V. Lorenzo, E. Pérez, M. L. Cerrada. *European Polymer Journal* **2015**, *64*, 52-61.
52. J. Arranz-Andres, R. Benavente, E. Perez, M. L. Cerrada. *Polym J* **2003**, *35*, 766-777.
53. M. Alexandre, P. Dubois. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, *28*, 1-63.
54. D. Bracho, V. N. Dougnac, H. Palza, R. Quijada. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 8.
55. M. Ferraris, C. Balagna, S. Perero, M. Miola, S. Ferraris, F. Baino, A. Battiato, C. Manfredotti, E. Vittone, E. Vernè. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2012**, *40*, 012037.
56. G. Z. Papageorgiou, M. Nerantzaki, I. Grigoriadou, D. G. Papageorgiou, K. Chrissafis, D. Bikiaris. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 2415-2431.
57. E. Bahar, N. Ucar, A. Onen, Y. Wang, M. Oksüz, O. Ayaz, M. Ucar, A. Demir. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 2882-2889.
58. B. Deka, T. Maji. *Polymer Bulletin* **2013**, *70*, 403-417.
59. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Nature* **2006**, *442*, 282-286.
60. K. Chrissafis, D. Bikiaris. *Thermochimica Acta* **2011**, *523*, 1-24.

61. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal. *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1178-1271.
62. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 357-401.
63. A. Funck, W. Kaminsky. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 906-915.
64. E. Logakis, E. Pollatos, C. Pandis, V. Peoglos, I. Zuburtikudis, C. G. Delides, A. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras, P. Pissis. *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 328-335.
65. T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 761-765.
66. Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, Q. Wang, L. Sun, Z. Guo. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 2429-2438.
67. R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 638-670.
68. T. G. Gopakumar, D. J. Y. S. Pagé. *Polymer Engineering & Science* **2004**, *44*, 1162-1169.
69. S. Radhakrishnan, B. T. S. Ramanujam, A. Adhikari, S. Sivaram. *Journal of Power Sources* **2007**, *163*, 702-707.
70. V. S. Mironov, J. K. Kim, M. Park, S. Lim, W. K. Cho. *Polymer Testing* **2007**, *26*, 547-555.
71. A. Müller, P. Kauranen, A. von Ganski, B. Hell. *Journal of Power Sources* **2006**, *154*, 467-471.
72. R. Dweiri, J. Sahari. *Journal of Power Sources* **2007**, *171*, 424-432.
73. C. Hui, L. Hong-bo, Y. Li, L. Jian-xin. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 3105-3109.
74. A. R. Ranjbartoreh, B. Wang, X. Shen, G. Wang. *Journal of Applied Physics* **2011**, *109*.
75. A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Nat Mater* **2007**, *6*, 183-191.
76. M. Sawangphruk, P. Srimuk, P. Chiochan, T. Sangsri, P. Siwayaprahm. *Carbon* **2012**, *50*, 5156-5161.
77. L. Rodriguez-Perez, M. a. A. Herranz, N. Martin. *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3721-3735.
78. T. M. Swager. *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 3-5.
79. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science* **2004**, *306*, 666-669.

80. A. K. Geim. *Science* **2009**, 324, 1530-1534.
81. G. Chen, W. Weng, D. Wu, C. Wu. *European Polymer Journal* **2003**, 39, 2329-2335.
82. G.-H. Chen, D.-J. Wu, W.-G. Weng, B. He, W.-l. Yan. *Polymer International* **2001**, 50, 980-985.
83. Y.-X. Pan, Z.-Z. Yu, Y.-C. Ou, G.-H. Hu. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, 38, 1626-1633.
84. G. Chen, C. Wu, W. Weng, D. Wu, W. Yan. *Polymer* **2003**, 44, 1781-1784.
85. D. D. L. Chung. *Journal of Materials Science* **2002**, 37, 1475-1489.
86. F. d. C. Fim, J. M. Guterres, N. R. S. Basso, G. B. Galland. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 692-698.
87. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 4477-4482.
88. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan. *Nat Chem* **2009**, 1, 403-408.
89. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff. *Polymer* **2011**, 52, 5-25.
90. P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, R. Mülhaupt. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 316-327.
91. H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf. *Chemical Physics Letters* **1998**, 287, 53-56.
92. M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay. *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 4396-4404.
93. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 8535-8539.
94. H. Kang, A. Kulkarni, S. Stankovich, R. S. Ruoff, S. Baik. *Carbon* **2009**, 47, 1520-1525.
95. F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt. *Advanced Functional Materials* **2012**, 22, 1136-1144.
96. K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson, J. M. Torkelson. *Macromolecules* **2008**, 41, 1905-1908.
97. K. Wakabayashi, P. J. Brunner, J. i. Masuda, S. A. Hewlett, J. M. Torkelson. *Polymer* **2010**, 51, 5525-5531.
98. P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu. *Polymer* **2011**, 52, 4001-4010.
99. Y. Huang, Y. Qin, N. Wang, Y. Zhou, H. Niu, J.-Y. Dong, J. Hu, Y. Wang. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, 213, 720-728.

100. H. Palza, C. Garzón, O. Arias. *Express Polymer Letters* **2012**, 6, 639-646.
101. Y. Pan, L. Li. *Polymer* **2013**, 54, 1218-1226.
102. M. Wen, X. Sun, L. Su, J. Shen, J. Li, S. Guo. *Polymer* **2012**, 53, 1602-1610.
103. H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko. *Macromolecules* **2010**, 43, 6515-6530.
104. M. A. Milani, R. Quijada, N. R. S. Basso, A. P. Graebin, G. B. Galland. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 3598-3605.
105. M. A. Milani, D. González, R. Quijada, N. R. S. Basso, M. L. Cerrada, D. S. Azambuja, G. B. Galland. *Composites Science and Technology* **2013**, 84, 1-7.
106. F. Ciardelli, S. Coiai, E. Passaglia, A. Pucci, G. Ruggeri. *Polymer International* **2008**, 57, 805-836.
107. Q. H. Zeng, A. B. Yu, G. Q. Lu, D. R. Paul. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**, 5, 1574-1592.
108. S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides. *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 1119-1198.
109. D. R. Paul, L. M. Robeson. *Polymer* **2008**, 49, 3187-3204.
110. B. Chen. *British Ceramic Transactions* **2004**, 103, 241-249.
111. D. García-López, I. Gobernado-Mitre, J. F. Fernández, J. C. Merino, J. M. Pastor. *Polymer* **2005**, 46, 2758-2765.
112. C. O. Rohlmann, M. F. Horst, L. M. Quinzani, M. D. Failla. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 2749-2760.
113. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. L. Hunter, H. Keskkula, D. R. Paul. *Polymer* **2002**, 43, 5915-5933.
114. M. A. Osman, V. Mittal, U. W. Suter. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 68-75.
115. E. Moncada, R. Quijada, J. Retuert. *Nanotechnology* **2007**, 18, 335606.
116. L. L. Hench, J. K. West. *Chemical Reviews* **1990**, 90, 33-72.
117. K. Kim, H. Kim. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2002**, 25, 183-189.
118. Y. Chen, S. Zhou, G. Chen, L. Wu. *Progress in Organic Coatings* **2005**, 54, 120-126.
119. T. T. Chastek, E. L. Que, J. S. Shore, R. J. Lowy, C. Macosko, A. Stein. *Polymer* **2005**, 46, 4421-4430.
120. C. Henrist, A. Rulmont, R. Cloots. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 1023-1027.
121. A. C. C. Esteves, A. M. Barros-Timmons, J. A. Martins, W. Zhang, J. Cruz-Pinto, T. Trindade. *Composites Part B: Engineering* **2005**, 36, 51-59.

122. F. Miyaji, S. A. Davis, J. P. H. Charmant, S. Mann. *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3021-3024.
123. V. Castelvetro, C. De Vita. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *108–109*, 167-185.
124. J. Weitkamp. *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188.
125. J. Weitkamp. *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188.
126. J. M. Campos, J. P. Lourenço, H. Cramail, M. R. Ribeiro. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1764-1804.
127. A. Taguchi, F. Schüth. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *77*, 1-45.
128. A. J. Salinas, S. Shrutti, G. Malavasi, L. Menabue, M. Vallet-Regí. *Acta Biomaterialia* **2011**, *7*, 3452-3458.
129. M. Paul, N. Pal, P. R. Rajamohanan, B. S. Rana, A. K. Sinha, A. Bhaumik. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 9389-9394.
130. D. Chandra, N. Mukherjee, A. Mondal, A. Bhaumik. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8668-8674.
131. Z. Huang, F. Tang. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *281*, 432-436.
132. D. Chandra, S. Mridha, D. Basak, A. Bhaumik. *Chemical Communications* **2009**, 2384-2386.
133. C. T. Kresge, W. J. Roth. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 3663-3670.
134. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 10834-10843.
135. W. J. Roth, J. C. Vartuli. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2005**, p 91-110.
136. M. L. Cerrada, E. Pérez, J. P. Lourenço, A. Bento, M. R. Ribeiro. *Polymer* **2013**, *54*, 2611-2620.
137. F. Ciardelli, A. Altomare, G. Conti, G. Arribas, B. Mendez, A. Ismayel. *Macromol. Symp.* **1994**, *80*, 29-44.
138. M. D. F. V. Marques, S. C. Moreira. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *192*, 93-101.
139. M. d. F. V. Marques, C. C. Pombo, R. A. Silva, A. Conte. *European Polymer Journal* **2003**, *39*, 561-567.
140. P. A. Zapata, R. Quijada, I. Lieberwirth, H. Palza. *Applied Catalysis A: General* **2011**, *407*, 181-187.

141. G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche. *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1377-1390.
142. X. Dong, L. Wang, W. Wang, H. Yu, J. Wang, T. Chen, Z. Zhao. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 797-803.
143. J. M. Campos, M. R. Ribeiro, J. P. Lourenço, A. Fernandes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *277*, 93-101.
144. J. M. Campos, J. P. Lourenço, A. Fernandes, M. R. Ribeiro. *Catalysis Communications* **2008**, *10*, 71-73.
145. J. M. Campos, J. P. Lourenço, A. Fernandes, A. M. Rego, M. R. Ribeiro. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**, *310*, 1-8.
146. J. M. Campos, J. P. Lourenço, E. Pérez, M. L. Cerrada, M. R. Ribeiro. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2009**, *9*, 3966-3974.
147. M. L. Cerrada, E. Pérez, J. P. Lourenço, J. M. Campos, M. Rosário Ribeiro. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *130*, 215-223.
148. A. Bento, J. P. Lourenço, A. Fernandes, M. R. Ribeiro, J. Arranz-Andrés, V. Lorenzo, M. L. Cerrada. *Journal of Membrane Science* **2012**, *415-416*, 702-711.
149. J. H. Z. dos Santos, C. Krug, M. B. da Rosa, F. C. Stedile, J. r. Dupont, M. de Camargo Forte. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *139*, 199-207.
150. H. Rahiala, I. Beurroies, T. Eklund, K. Hakala, R. Gougeon, P. Trens, J. B. Rosenholm. *Journal of Catalysis* **1999**, *188*, 14-23.
151. V. I. Costa Vayá, P. G. Belelli, J. H. Z. dos Santos, M. L. Ferreira, D. E. Damiani. *Journal of Catalysis* **2001**, *204*, 1-10.
152. K.-T. Li, F.-S. Ko. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 1387-1394.
153. A. Bento, J. P. Lourenço, A. Fernandes, M. L. Cerrada, M. Rosário Ribeiro. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 966-976.
154. H. N. Cheng, G. H. Lee. *Polymer Bulletin* **1985**, *13*, 549-556.
155. R. Quijada, J. L. Guevara, G. B. Galland, F. M. Rabagliati, J. M. Lopez-Majada. *Polymer* **2005**, *46*, 1567-1574.
156. T. Usami, S. Takayama. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1756-1761.
157. S. Mansel, E. Pérez, R. Benavente, J. M. Pereña, A. Bello, W. Röhl, R. Kirsten, S. Beck, H.-H. Brintzinger. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, *200*, 1292-1297.
158. J. Arranz-Andrés, B. Peña, R. Benavente, E. Pérez, M. L. Cerrada. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 2357-2370.
159. M. A. Milani, D. González, R. Quijada, R. Benavente, J. Arranz-Andrés, G. B. Galland. *Polymer* **2015**, *65*, 134-142.

160. C. Garzón, H. Palza. *Composites Science and Technology* **2014**, *99*, 117-123.
161. H. M. Etmimi, P. E. Mallon, R. D. Sanderson. *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 3460-3470.
162. Ó. Prieto, J. M. Pereña, R. Benavente, M. L. Cerrada, E. Pérez. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1844-1851.

ANEXOS

Anexo 1. Caracterización de GNS

Las nanoláminas de grafito fueron obtenidas mediante un proceso de intercalación de grafito natural, con una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico (4:1, v/v) y una posterior expansión térmica a 1000° C. Finalmente son tratadas en un baño de ultra sonido en una suspensión de etanol, para su mayor exfoliación^{81,104}.

A continuación se presenta algunas caracterizaciones realizadas por el grupo de colaboración del Instituto de Química de la Universidad Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. A cargo de la profesora Griselda B. Galland^{86,104}.

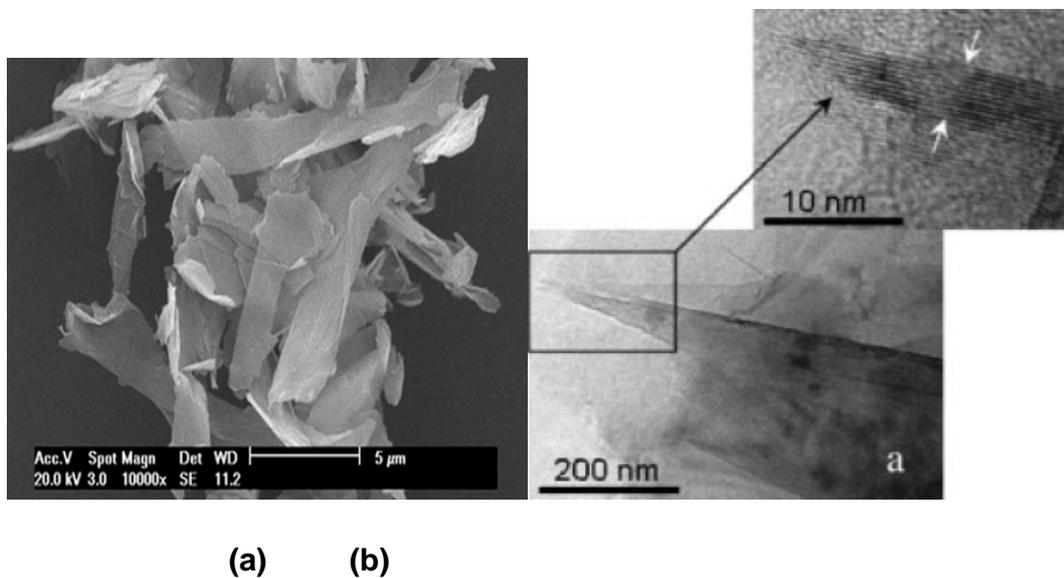


Figura A.1. Imágenes de grafito. (a): microscopia de barrido electrónico; (b): microscopía de transmisión electrónica^{86,104}.

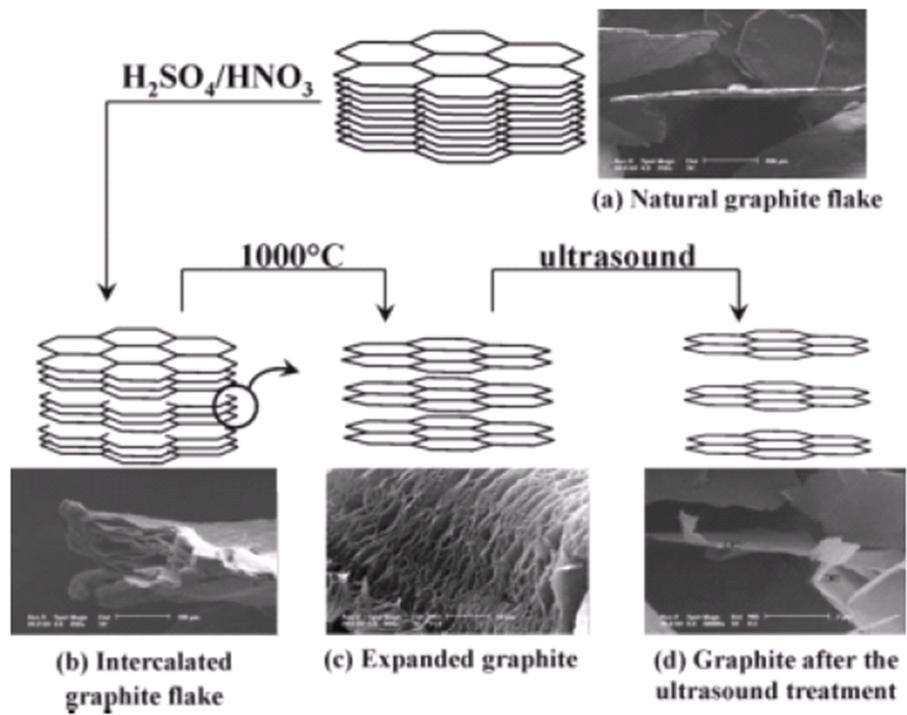
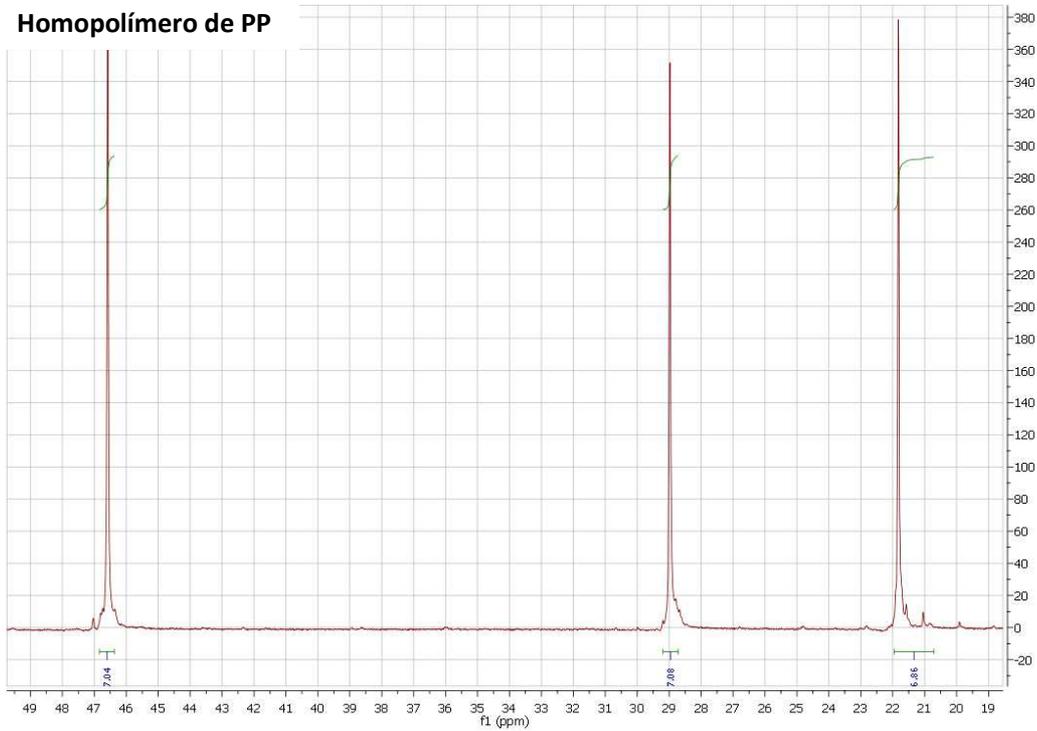


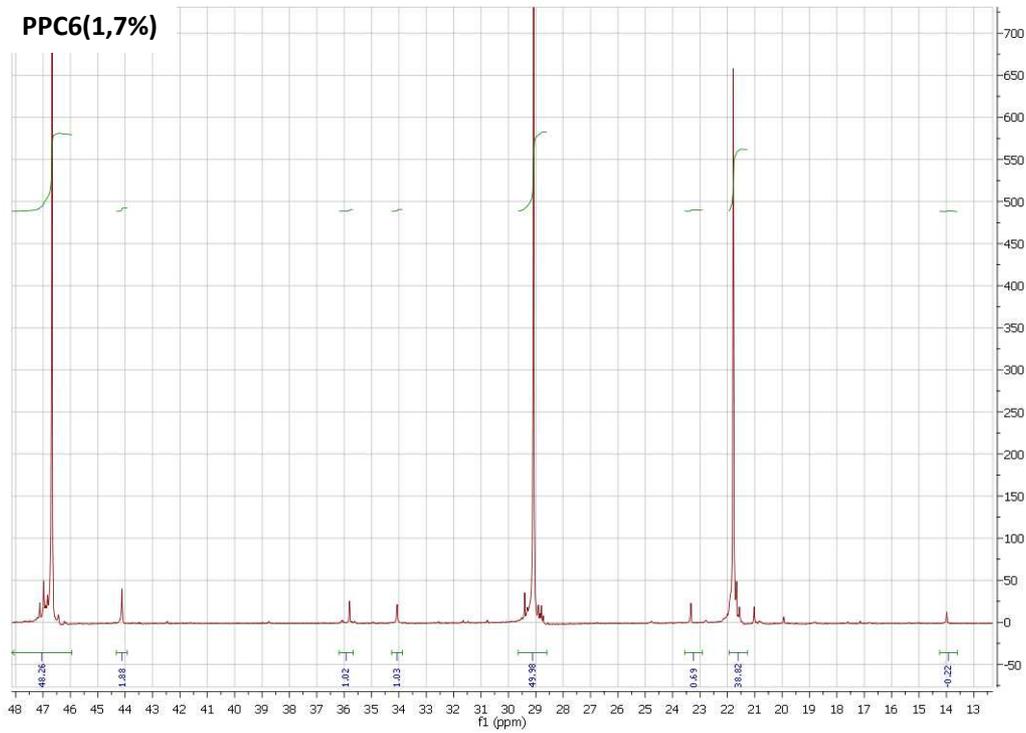
Figura A.2. Esquema de expansión del grafito⁸⁶.

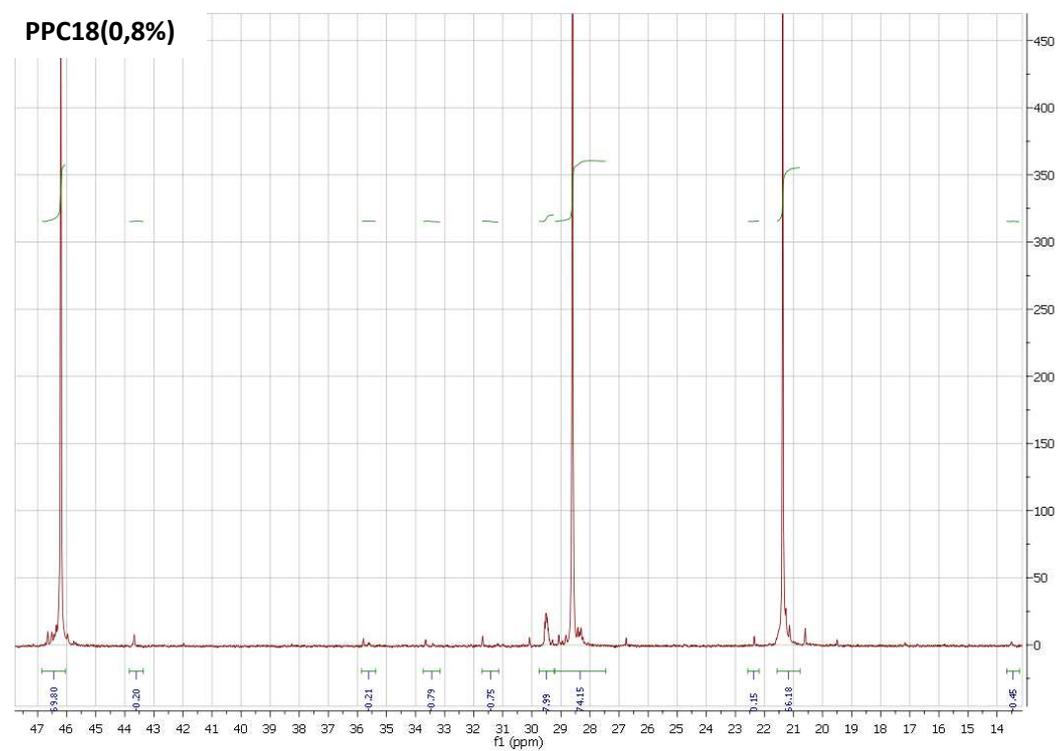
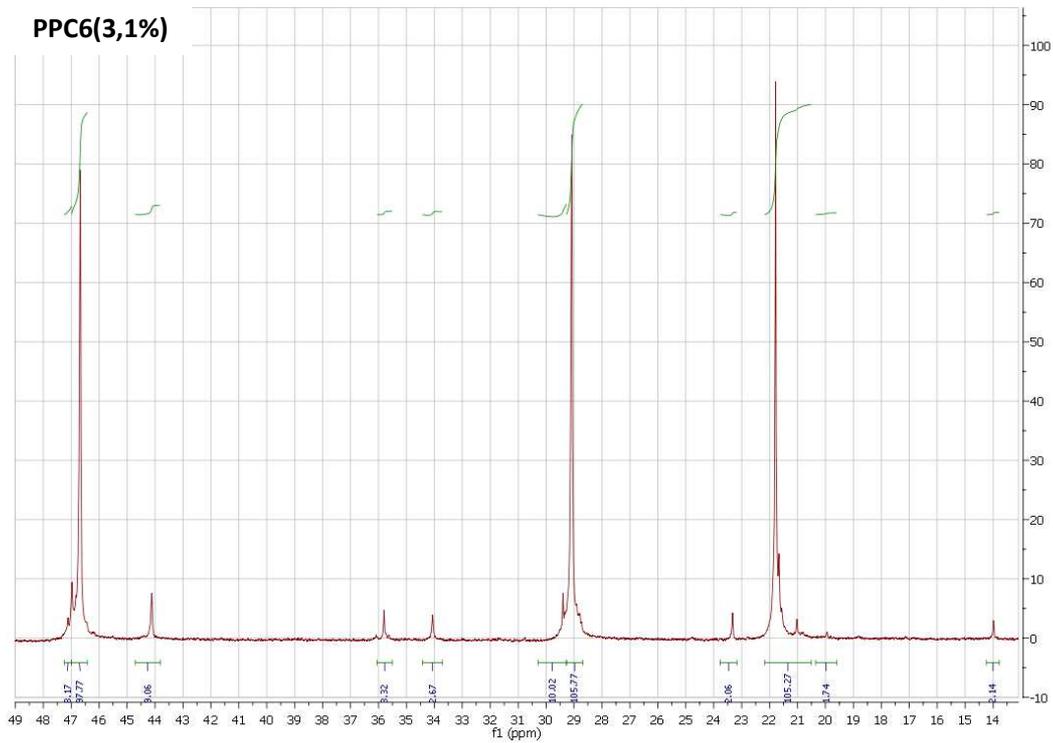
Anexo 2. Espectros de ^{13}C RMN

Homopolímero de PP



PPC6(1,7%)





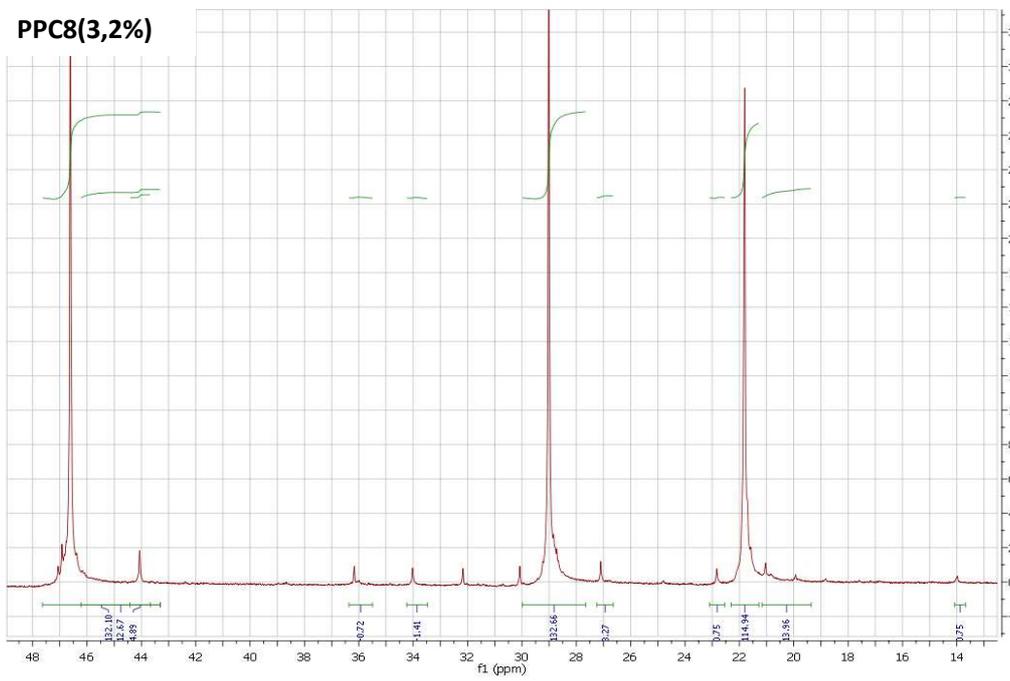
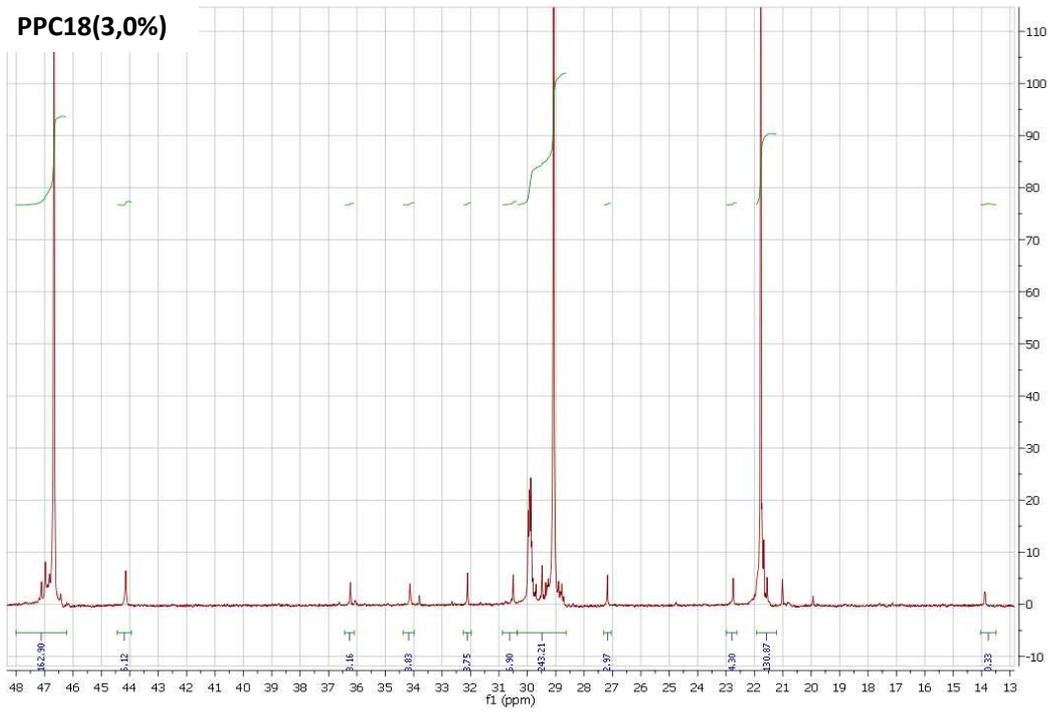
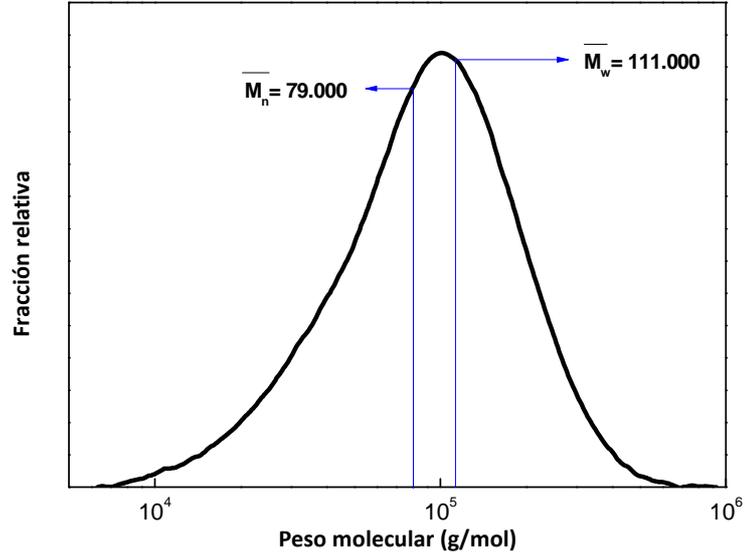


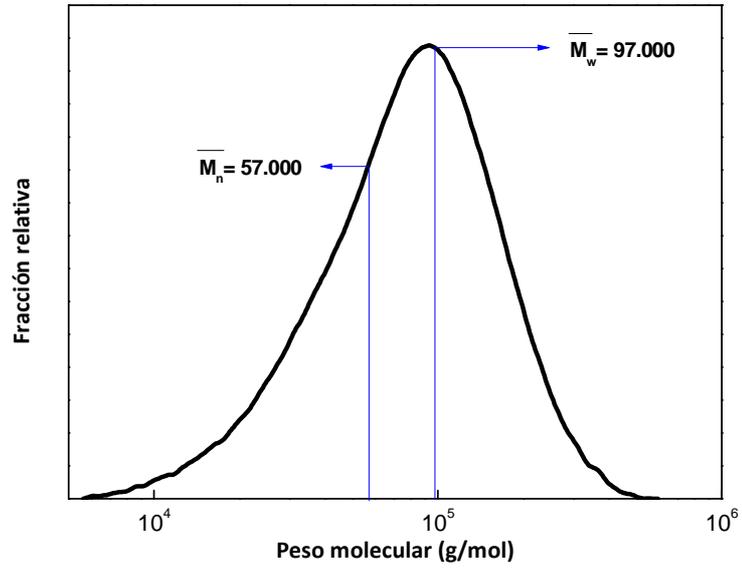
Figura A.3. Espectros de ^{13}C RMN de homo- y copolímeros de PP con alfa-olefinas.

Anexo 3. Distribución de peso molecular (GPC)

Homopolímero de PP



PPC6



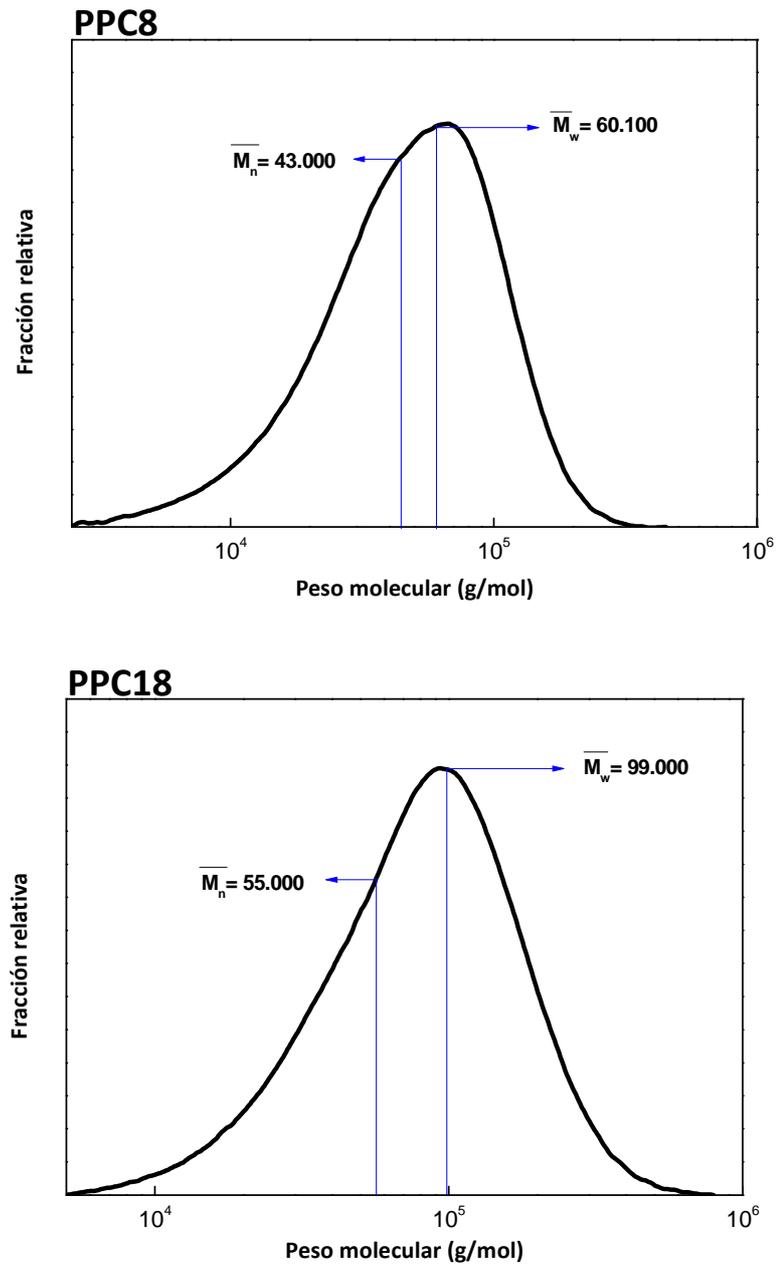


Figura A.4. Curvas de distribución de peso molecular.

Anexo 4. Ensayos mecánicos tensión-deformación de nanocompuestos con GNS basados en PPC8

Matriz	[GNS] (% m/m)	E (MPa)	σ_B (MPa)	ϵ (%)
PPC8 (2,9%)	-	532±41	23	730
PPC8 (2,9%)	1,4	571±11	25	620
PPC8 (2,9%)	4,4	710±33	21	400
PPC8 (2,9%)	10,7	811±49	19	6
PPC8 (2,9%)	17,5	1002±26	25	7

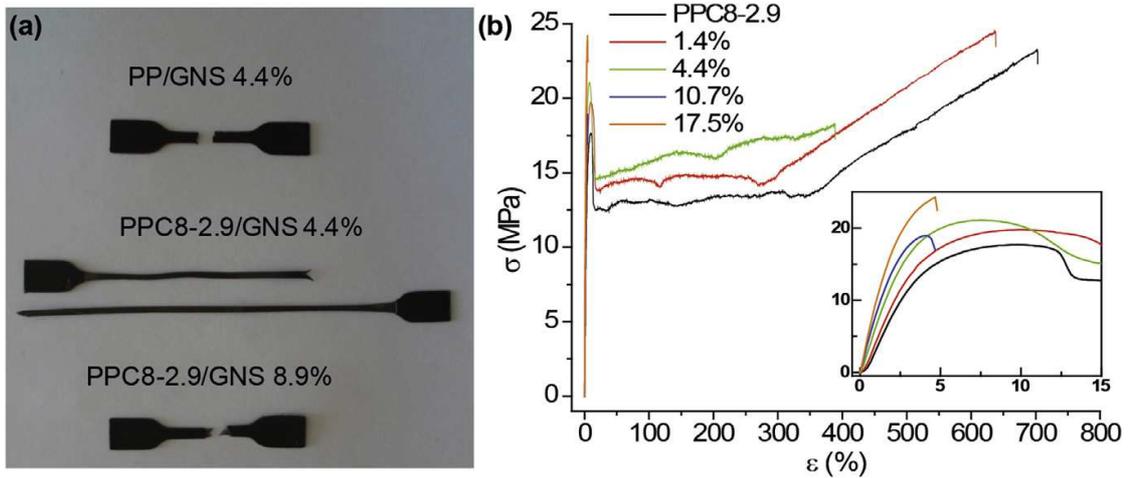


Figura A.5. Ensayos mecánicos para nanocompuestos con GNS, basados en y PPC8 de peso molecular ~ 60000 g/mol ¹⁵⁹.

Anexo 5. Caracterización de nanocompuestos de PP/NMCM-41

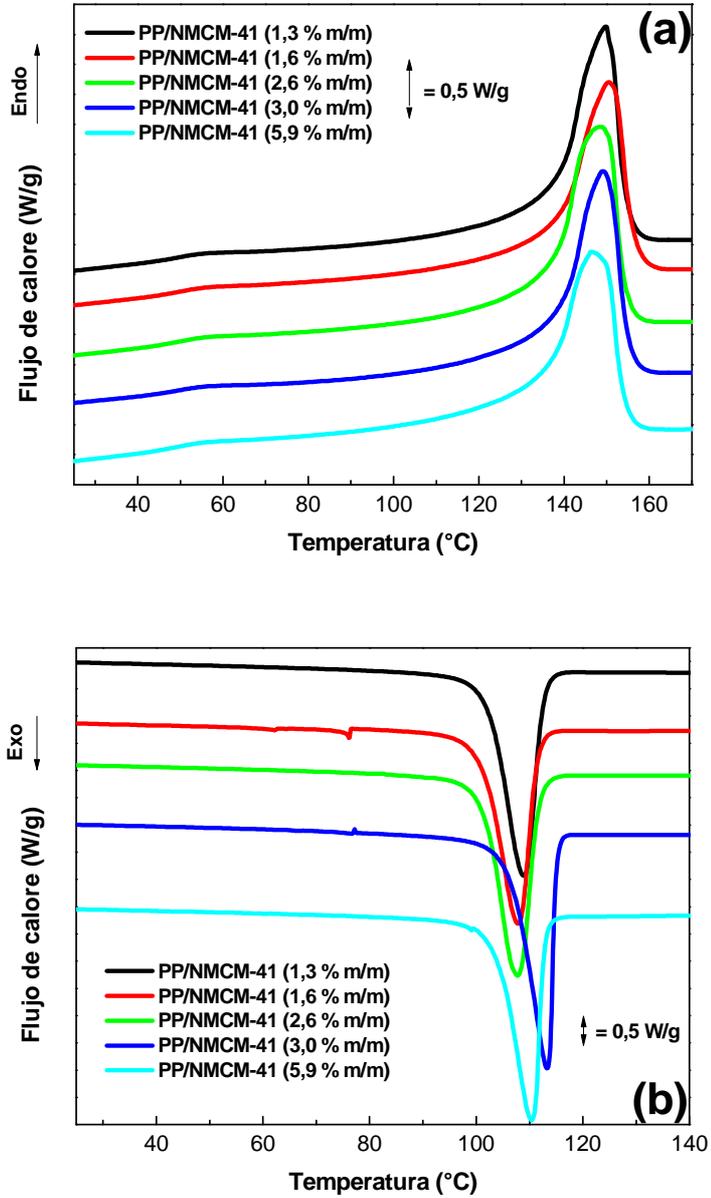


Figura A.6. Curvas de análisis DSC para nanocompuestos PP/NMCM.41. (a): proceso de primer ciclo de fusión; (b): procesos de cristalización.

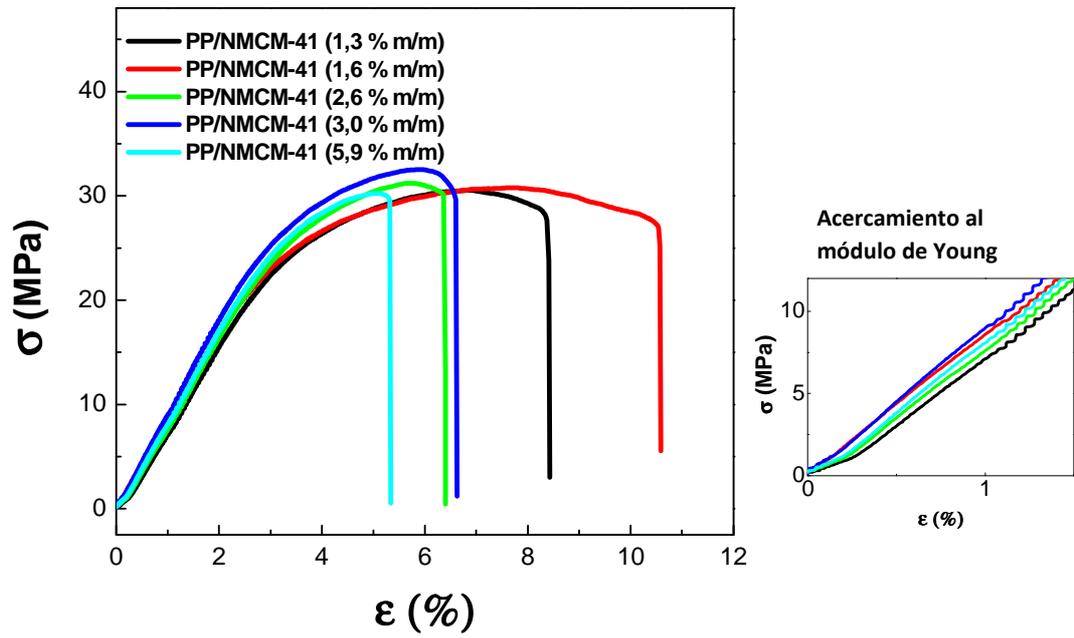


Figura A.7. Ensayos mecánicos para nanocompuestos PP/NMCM.41