

ANÁLISIS MORFOLÓGICO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN DE POLIOLEFINAS METALOCÉNICAS

A.J.Satti^{*}, R. Quijada[‡], J.M. Pastort[†], E.M. Vallés^{**}

^{*} Instituto de Química del Sur, INQUISUR, Universidad Nacional del Sur (UNS) – CONICET, 8000, Alem 1253, Bahía Blanca, ARGENTINA. asatti@plapiqui.edu.ar

[‡] Departamento de Ingeniería Química, Fac. Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile – Santiago, Chile

[†] Física de la Materia Condensada. E.T.S.I. Industriales, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, España

^{**} Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI, Bahía Blanca, Argentina

Introducción

Para poder determinar distintos tipos de fases morfológicas en materiales semicristalinos poliméricos, se ha usado la técnicas espectroscópica vibracional Raman. Esto se debe a que permite relacionar bandas del espectro con las distintas fases [1]. De esta manera se han podido estimar regiones interfaciales en polietileno [2] y diferentes estructuras helicoidales en polipropileno [3].

En este trabajo se hace el análisis espectroscópico Raman de polímeros y copolímeros metalocénicos de etileno y propileno con 1-hexeno y 1-octadeceno. Se analiza como afecta la incorporación de cantidades crecientes de cadenas laterales de diferentes tamaños mediante el agregado de éstos comonomeros.

Experimental

Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en tolueno durante 30 minutos en las condiciones indicadas en la tabla 1. Las cantidades de comonomero incorporado en los polímeros fueron obtenidos con resonancia magnética nuclear de ¹³C (¹³C NMR VARIAN

INOVA 300 a 75 MHz). Los espectros Raman fueron obtenidos con un microespectrómetro LabRam Dilor S.A. Para la obtención de bandas originalmente solapadas, se realizó deconvolución mediante el programa de análisis de curvas Grams (Galactic Industries Corp.).

Tabla 1: Condiciones de reacción para las diferentes síntesis de poliolefinas.

Polimerización	Temperatura	Agitación	Presión de monómero	Sistema catalítico	Reactor
PE y co-PE	60 °C	500 rpm	2 bar	Et[Ind]2ZrCl2/MAO	Parr de 1 l
PPi y co-PPi	40 °C	1000 rpm	3 bar	Me2Si(2-Me-Ind)2ZrCl2/MAO	Büchi de 1 l
PPs y co-PPs				Ph2C(Flu)(Cp)ZrCl2	

RESULTADOS Y CONCLUSIONES:

La distribución de fases cristalinas y no cristalinas para polietilenos se obtuvo teniendo en cuenta la presencia de la región interfacial, que es una región desordenada anisotrópica, localizada entre las capas cristalina y amorfa [4]. Las fracciones en masa de la fase ortorrómbica cristalina, la amorfa semi-líquida, y la fase interfacial anisotrópica fueron calculadas a partir de las intensidades integradas de tres bandas: la deformación de CH₂ a 1419 cm⁻¹, perteneciente solo a la porción cristalina, la banda de torsión de CH₂ localizada entre 1303 y 1307 cm⁻¹ perteneciente a la porción amorfa, y otra componente del mismo modo localizada en 1298 cm⁻¹ que puede ser atribuida a ambas fases cristalina e interfacial [4]. De acuerdo a Strobl y Hagedorn, la intensidad total integrada en la banda de torsión comprendida entre 1250 cm⁻¹ y 1350 cm⁻¹ (*I_t*), es independiente de la conformación de la cadena, entendiéndose por esto a los contenidos amorfo y cristalino. Por lo tanto, la intensidad de esta banda sirve como referencia interna. Consiguientemente, la fracción en masa de material amorfo α_a , se pudo calcular como $\alpha_a = I_{1304} / I_t$. El contenido cristalino es $\alpha_c = I_{1419} / (0.47 \times I_t)$, donde la constante 0.47 se determina experimentalmente desde el espectro de polietileno puramente cristalino [4-8]. Y por último, el contenido interfacial es entonces obtenido de la relación $\alpha_b = 1 - \alpha_a - \alpha_c$.

Se observó un decrecimiento en α_c y un aumento de α_a a medida que aumenta la incorporación de comonómero, mientras que el contenido de fase interfacial permanece prácticamente constante (figura 1). Como puede apreciarse, la región interfacial no excede el 25%. Resultados similares fueron informados en la literatura [2], sugiriendo que se alcanza un valor de saturación para α_b cuando el contenido de ramas es mayor a 3,3 mol %. A tales concentraciones de comonómero, la estructura lamelar se perdería y se formarían cristales muy pequeños. El cambio de las distintas fases analizadas en los copolímeros de etileno – 1-octadeceno en función de la incorporación de comonómero es similar que en los copolímeros con 1-hexeno (figura 1), por lo que se concluye que el factor más importante en la disminución de la cristalinidad es la incorporación de cadenas laterales, y no el tamaño de las mismas.

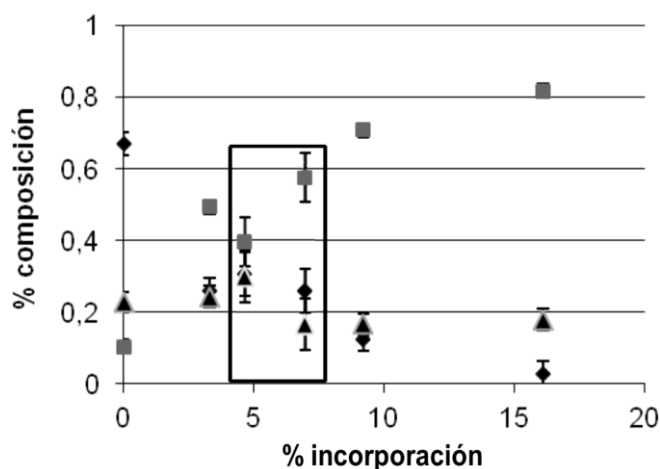


Figura 1: Porcentaje de cada fase en función de la incorporación de 1-hexeno. Los parámetros α_c , α_a y α_b se representan con ●, ■, y ▲ respectivamente. Los datos para los copolímeros con 1-octadeceno se encuentran en la misma escala, dentro del recuadro.

En el caso de los polipropilenos isotácticos, se trabajó en el rango $750 - 880 \text{ cm}^{-1}$ del espectro Raman [1,9-10]. El pico en 809 cm^{-1} correspondería al rocking del CH_2 ligado al modo esquelético de estiramiento, relacionándose al orden cristalino con secuencia trans-gauche y conformación helicoidal. En 841 cm^{-1} se ubica el rocking del CH_2 que no está ligado a otro modo, por lo que se concluye que se refiere a cadenas helicoidales con defectos isoméricos. Además, al deconvolucionar esta banda se obtiene otro pico más ancho en 830 cm^{-1} , que se asigna a cadenas con conformación no helicoidal. Con estas asignaciones, se llega a la intensidad de referencia independiente de la cristalinidad $I = I_{808} + I_{830} + I_{841}$, y consiguientemente a las fracciones volumétricas de las fases cristalina, defectuosa y amorfa que estarían dadas por $X_c = I_{830}/I$, $X_c = I_b/I$, $X_c = I_{808}/I$ [1]. De esta manera, la figura 2 muestra los valores correspondientes a cada tipo de fase para el polipropileno isotáctico y sus copolímeros. En la misma se puede observar una caída similar de la cristalinidad a expensas de un aumento del contenido amorfo, así como del helicoidal defectuoso, independientemente del tamaño de la rama lateral, con el aumento de incorporación de comonomero.

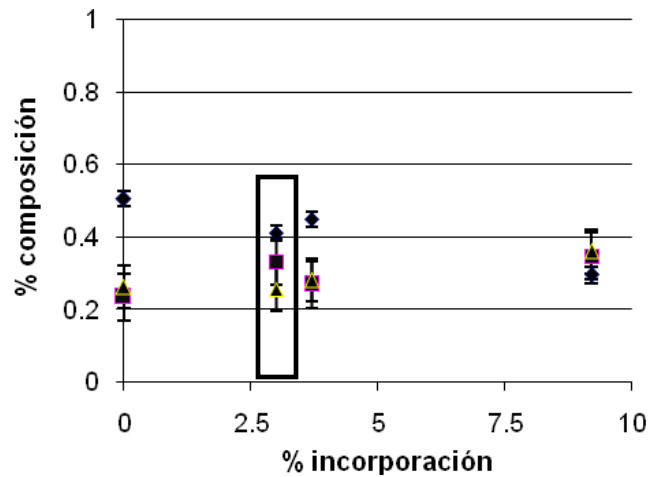


Figura 2: Porcentaje de cada fase en función de la incorporación de 1-octadeceno. Los parámetros X_c , X_a y X_b se representan con \bullet , \blacksquare , y \blacktriangle respectivamente. Los datos para el copolímero con 1-octadeceno se encuentran en la misma escala, dentro del recuadro.

Para polipropilenos sindiotácticos no se han encontrado estudios relacionados en cuanto a copolímeros con pequeñas cadenas laterales. Sin embargo en el homopolímero se reconocen las bandas referidas al contenido todo-trans, amorfo y helicoidal, en las bandas 865, 845 y 826 cm^{-1} respectivamente [3]. Las mismas fueron localizadas en los copolímeros sindiotácticos de este trabajo.

En la figura 3, se observa que el cambio más importante se sitúa en la banda referida a la fase cristalina helicoidal, a medida que aumenta la incorporación de comonómero en la cadena principal. Una forma de cuantificar el cambio de esta estructura se realiza mediante el cambio de la morfología helicoidal con respecto a la toda-trans mediante la relación de intensidad de banda de ambas fases, I_{829}/I_{872} [11]. Utilizando el mismo criterio, se realizó la deconvolución de las bandas de la región del espectro Raman comprendida entre 800 y 900 cm^{-1} , y de esta manera lograr la relación de intensidades que se muestra en la figura 4. En la misma se observa como disminuye linealmente la relación entre la fase helicoidal con respecto a la otra fase cristalina todo-trans a medida que se incorpora comonómero, e independientemente del largo de la cadena lateral generada en la copolimerización.

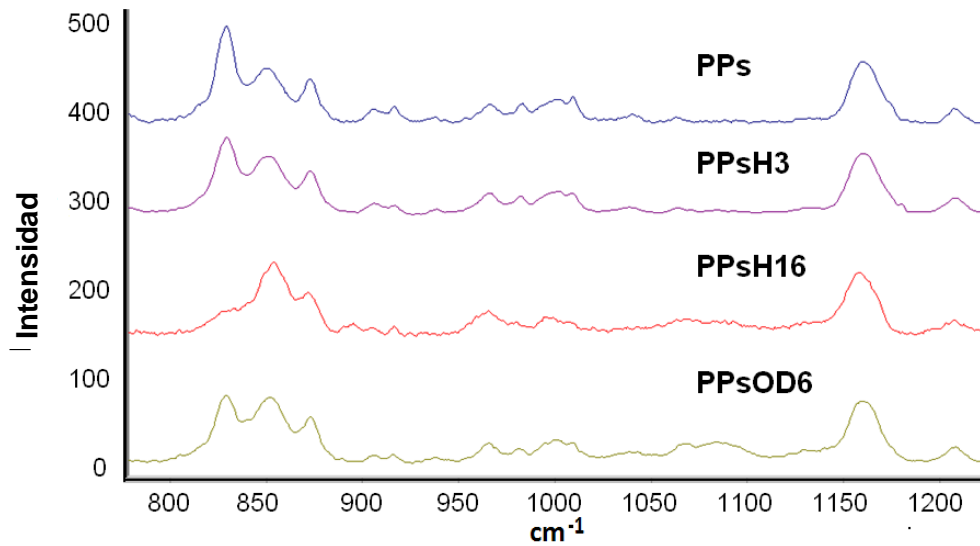


Figura 3: Espectros Ramman para los diferentes polipropilenos sindiotácticos. PPs, polipropileno sindiotáctico, PPsH3 y PPsH16, PPs con 3 % y 16 % de 1-hexeno respectivamente. PPsOD6, PPs con 6 % de 1-octadeceno.

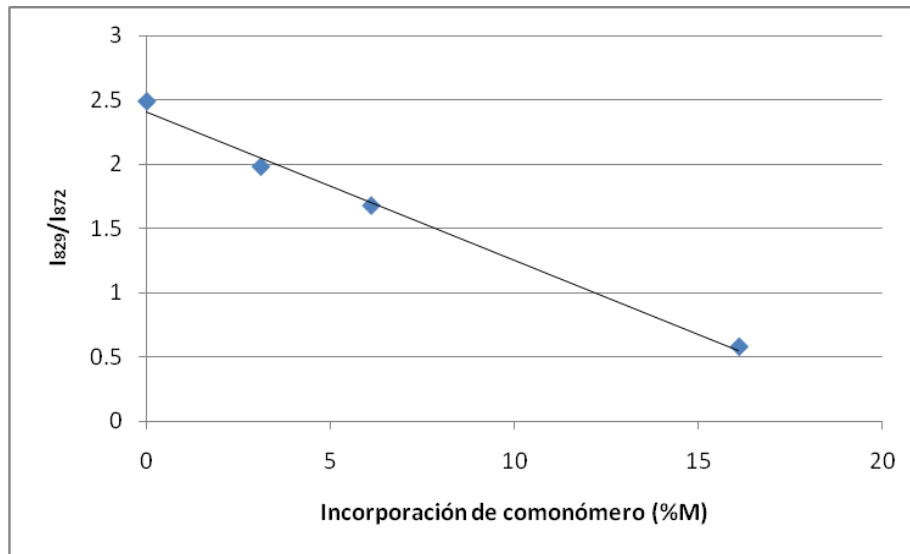


Figura 4: Disminución de la fase cristalina helicoidal con respecto a la fase cristalina todo-trans con el aumento de incorporación de comonomero.

REFERENCIAS:

- 1- A.S. Nielsen, D.N. Batchelder, R. Pyrz, Polym 4, 2002, 2671.
- 2- R. G. Alamo, B. D. Viera, L. Mandelkern, Macromol 26, 1993, 5740.

- 3- T. Hahn, W. Suen, S. Kang, S.L. Hsu, H.D. Stidham, A.R. Siedle, *Polym.* 42, 2001, 5813.
- 4- G.R. Strobl, W. Hagedorn, *J Polym Sci Polym Phys* 16, 1978, 1181
- 5- B.J. Lyons, W.C. Johnson. En: *ACS Symposium Series 527, Irradiation Of Polymeric - Material process, mechanisms, and Applications.* p. 62. Reichmains E, Frank CW, O'Donnell JH, eds, American Chemical Society, Washington D.C. (1993).
- 6- W.C. Johnson, B.J. Lyons, *Radiat Phys Chem* 46, 1995, 829.
- 7- J. Davenas, I. Stevenson, N. Celette, S. Chambón, J.L. Gardette, A. Rivaton, L. Vignoud, *Nucl Instr and Meth B* 191, 2002, 653.
- 8- M. Failla, R.G. Alamo, L. Mandelkern, *Polym Test* 11(2), 1992, 151.
- 9- C. Minogianni, K. G. Gatos, C. Galiotis, *Applied Spectroscopy*, 59, 2005, 1141.
- 10- K. Chernyshov, D. Gen, Y. Shemouratov, K. Prokhorov, G. Nikolaeva, E. Sagitova, P. Pashinin, A. Kovalchuk, A. Klyamkina, P. Nedorezova, B. Shklyaruk, V. Optov, *Macromol Symp*, 2010, 296, 505.
- 11- K. G. Gatos, G. Kandilioti, C. Galiotis, V. G. Gregoriou, *Polym* 45, 2004, 4453–4464.