

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



**“CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE
CADENA CORTA Y LARGA EN POLIETILENO”**

CASO DE ESTUDIO

**PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE:**

**ESPECIALIZACIÓN DE QUÍMICA APLICADA
OPCION: QUIMICA ANALÍTICA**

**PRESENTA:
ANGÉLICA PATRICIA MORENO CORIA**

SALTILLO, COAH.


CENTRO DE INFORMACIÓN

AGOSTO, 2006.

13 OCT 2006

RECIBIDO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



HACE CONSTAR QUE EL CASO DE ESTUDIO TITULADO:

**“CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA
CORTA Y LARGA EN POLIETILENO”**

PRESENTADO POR:

ANGÉLICA PATRICIA MORENO CORIA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

**ESPECIALIZACIÓN DE QUÍMICA APLICADA
OPCIÓN: QUÍMICA ANALÍTICA**

HA SIDO DIRIGIDO POR:

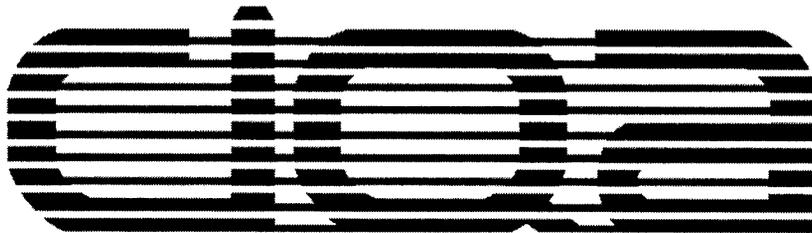
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. C. María Teresa Rodríguez Hernández', written over a horizontal line.

M. C. MARÍA TERESA RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ

SALTILLO, COAH.

AGOSTO, 2006.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA



A TRAVÉS DEL JURADO EXAMINADOR HACE CONSTAR QUE EL
CASO DE ESTUDIO

**“CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA
CORTA Y LARGA EN POLIETILENO”**

QUE PRESENTA

ANGÉLICA PATRICIA MORENO CORIA

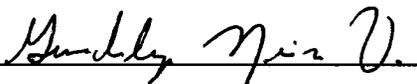
HA SIDO ACEPTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE:

**ESPECIALIZACIÓN DE QUÍMICA APLICADA
OPCIÓN: QUÍMICA ANALÍTICA**



PRESIDENTE

DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚN



VOCAL

M.C. MARIA GUADALUPE NEIRA VELÁSQUEZ

SALTILLO, COAH.

AGOSTO, 2006.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCIÓN.	i
2. OBJETIVO.	iii
3. JUSTIFICACIÓN.	iv
4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	
4.1. POLIETILENO.	1
4.2. CLASIFICACIÓN DEL POLIETILENO	
4.2.1. Polietileno de Alta Densidad (HDPE)	2
4.2.2. Polietileno de Baja Densidad (LDPE)	3
4.2.3. Polietileno de Lineal de Baja Densidad (LLDPE)	3
4.2.4. Polietileno de Muy Baja Densidad (VLDPE)	3
4.3. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR	
4.3.1. Peso Molecular Promedio en Número (Mn).	5
4.3.2. Peso Molecular Promedio en Peso (Mw).	6
4.3.3. Promedio Peso Molecular Elevado (M_z , M_{z+1}).	6
4.3.4. Peso Molecular Pico (Mp).	7
4.3.5. Índice de Polidispersidad (PD).	7
4.4. RAMIFICACIONES.	
4.4.1. Ramificaciones de Cadena Larga (LCB)	8
4.4.2. Ramificaciones de Cadena Corta (SCB)	9
4.5. CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO	10
4.5.1. Sistema Instrumental Básico de SEC.	11
4.5.2. Metodología para SEC.	12
4.5.3. SEC acoplado a Detectores Específicos.	14
4.5.4. Ventajas y Aplicaciones de SEC.	16
4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{13}C NMR).	17
4.6.1. Principios Básicos de NMR.	17
4.6.2. Consideraciones Experimentales.	20

4.7. FRACCIONACIÓN POR ELUCIÓN CON INCREMENTO DE TEMPERATURA (TREF).	21
4.7.1. Resolución del Método.	23
4.7.2. Consideraciones Experimentales.	25
4.8. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA (LCB).	26
4.9. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA CORTA (SCB).	29
5. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.	33
5.1. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA EN POLIETILENO.	34
5.2. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA CORTA EN POLIETILENO.	39
6. ÁREAS DE OPORTUNIDAD.	50
7. CONCLUSIONES.	51
8. ANOTACIONES.	53
9. REFERENCIAS.	55
APENDICE I	I
APENDICE II	IV

1. INTRODUCCIÓN.

Comercialmente, existen numerosas resinas de Polietileno disponibles que han sido diseñadas para aplicaciones en productos y operaciones de procesamiento específicas. Dentro de las aplicaciones que se le dan a estas resinas se encuentran tuberías, empaques, contenedores de uso doméstico, industrial y para automóviles. Estos productos son sometidos a diferentes procesos para ser transformados ya sea por extrusión, soplado de película, moldeo por soplado o moldeo por inyección, por nombrar algunos.

Alrededor del mundo son manufacturados a gran escala diferentes grados de resinas de polietileno y son comúnmente clasificadas por su composición química, densidad y MFI. Esta clasificación es conveniente cuando se desea encontrar la aplicación final y operación de procesamiento más adecuados al polímero.

En nuestros días se puede tener acceso o crear información relacionada con la microestructura del polietileno que tan sólo décadas atrás era desconocida. El crecimiento continuo de este acervo informativo se ha dado gracias a la utilización de instrumentos de nueva generación y por el acoplamiento entre instrumentos con diferentes funciones. Entre las características microestructurales de estos polímeros se incluyen: el tipo de monómero y comonómero, contenido y distribución de comonómero, longitud y distribución de ramificaciones de cadena larga, y peso molecular y su correspondiente distribución. Siendo el peso molecular y la distribución de comonómero determinantes en las propiedades físicas, químicas y de procesamiento para las poliolefinas.

Para el caso específico de polietileno, las ramificaciones de cadena corta y larga no afectan las mismas propiedades; la primera afecta de manera significativa las propiedades del estado sólido, mientras que la última causa cambios drásticos en las propiedades termoreológicas. Es por esta razón que obtener información acerca de la arquitectura es de considerable interés y para ello se recurre al uso de diferentes técnicas.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es una técnica confiable ampliamente utilizada en la cuantificación de ramificaciones de cadena larga de polietileno, tomando ventaja de su facilidad de acoplamiento a otros detectores como el detector de índice de refracción, viscosímetro y dispersor de luz. Por otro lado, la determinación de las ramificaciones de cadena corta se ha logrado aplicando técnicas como la resonancia magnética nuclear, detector de infrarrojo acoplado a GPC y fraccionación por elución por incremento de temperatura (TREF).

2. OBJETIVO.

Esta revisión pretende ofrecer un enfoque actualizado de las técnicas empleadas para la caracterización de ramificaciones de cadena corta y larga en Polietileno para desarrollar métodos de evaluación, que ayuden a comprender el comportamiento del polímero durante el procesado y establecer relaciones estructura-propiedades.

3. JUSTIFICACIÓN.

Ninguna técnica por sí sola brinda información exacta sobre la distribución real del peso molecular y el tipo de ramificación que un polietileno puede presentar. Por lo tanto la información originada a partir de esta revisión será útil para desarrollar métodos de evaluación de ramificaciones en resinas de LDPE adicionalmente a su peso molecular y su correspondiente distribución. Este hecho logrará una mejor comprensión de la gran influencia que tiene la distribución de peso molecular, de ramificaciones de cadena larga y corta sobre la relación estructura-propiedades del polietileno.

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

4.1. POLIETILENO

El desarrollo histórico de los polímeros, se inició desde el momento en que se descubrió que las resinas naturales podían ser empleadas para elaborar objetos de uso práctico. Con el curso del tiempo se descubrió la manera, aunque muy limitada, de obtener resinas semisintéticas, que conforman en la actualidad una gran familia. Entre estos materiales de uso convencional, se encuentra el polietileno con un amplio rango de aplicaciones¹. En su forma más simple una molécula de polietileno consiste de una larga cadena de átomos de carbono unidos covalentemente, con un par de hidrógenos pendiendo de cada carbono y cuyas cadenas terminales consisten en grupos metilo. La representación esquemática de la unidad estructural del polietileno se muestra en la Figura 1.

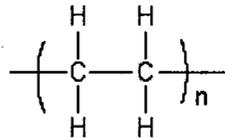


Figura 1. Unidad estructural del polietileno.

Los polímeros de etileno son hidrocarburos saturados, de altos pesos moleculares, poco reactivos y sus resinas pertenecen al grupo de las poliolefinas, provenientes de hidrocarburos simples. El polietileno por su estructura simétrica, presenta una gran tendencia a cristalizar, lo que hace de este un termoplástico semicristalino. En la Figura 2 se esquematiza la molécula de polietileno.

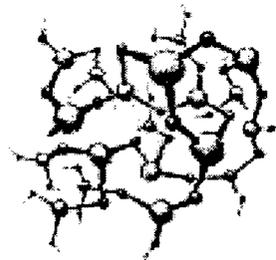


Figura 2. Molécula de Polietileno

Las resinas de polietileno consisten de moléculas que exhiben una distribución molecular dependiente de las longitudes y de las características de las ramificaciones (tales como la funcionalidad de los puntos de ramificación y el número de ramificaciones por macromolécula). Estos factores, han obligado al desarrollo de técnicas más específicas y precisas para la caracterización de las estructuras ramificadas del polietileno².

El polietileno con cadenas poco ramificadas tiene una gran cristalinidad. La cristalinidad alta y la distancia corta entre macromoléculas hacen que el polietileno tenga una alta densidad y mayor resistencia mecánica. Por otra parte, macromoléculas muy ramificadas, tienen una cristalinidad menor que el polietileno de cadenas lineales. La mayor distancia entre moléculas, resulta en una densidad menor y también menor resistencia mecánica. En general, a mayor concentración de ramificaciones, menor la densidad del sólido. Los tipos principales de polietileno se ilustran esquemáticamente en la Figura 3.

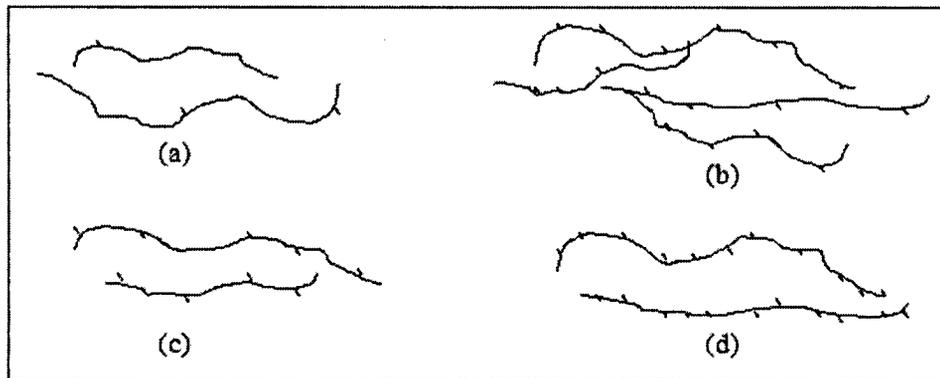


Figura 3. Representaciones esquemáticas de las diferentes clases de polietileno. (a) Polietileno de alta densidad; (b) polietileno de baja densidad; (c) polietileno lineal de baja densidad; (d) polietileno de muy baja densidad.

4.2. CLASIFICACIÓN DEL POLIETILENO.

4.2.1. Polietileno de Alta Densidad (HDPE).

El polietileno de alta densidad es químicamente el más cercano en estructura al polietileno lineal. Consiste sobre todo en moléculas no ramificadas con muy pocos defectos que dañen su linealidad. El HDPE, es el producto de la polimerización del etileno, incluye

tanto a los homopolímeros del etileno y los copolímeros de α -olefinas. Las resinas de alta densidad del polietileno tienen típicamente densidades de aproximadamente 0.94-0.97 g/cm³. Debido a su muy bajo nivel de ramificación, en ocasiones se refiere al polietileno de alta densidad como polietileno lineal³.

En el HDPE las propiedades de resistencia tensil, dureza, resistencia a la cedencia con respecto al tiempo, impermeabilidad, resistencia a la abrasión, y contracción de moldeo, se incrementan conforme se aumenta la densidad.

Por otra parte, resistencia al impacto, flexibilidad y resistencia a esfuerzos con exposiciones ambientales incrementa cuando disminuye la densidad.

4.2.2. Polietileno de Baja Densidad (LDPE).

El polietileno de baja densidad (LDPE) es así nombrado ya que presentan una cantidad considerable de ramificaciones que obstaculizan el proceso de cristalización, dando por resultado densidades relativamente bajas. Las ramificaciones consisten sobre todo en grupos etilo y butilo, los cuales se encuentran a lo largo de la macro-cadena. Debido a la naturaleza del proceso de polimerización que se lleva a altas presiones, las ramificaciones del tipo etilo y butilo tienden a agruparse y secciones de cadenas largas quedan sin ramificaciones por lo que en estas partes se forman los cristales de mayor tamaño. La densidad del LDPE varía aproximadamente 0.90-0.94 g/cm³.

Aunque el LDPE es considerado semicristalino, tienen una estructura en su mayor parte amorfa; por esta razón su apariencia es translúcida. Las propiedades mecánicas dependen del grado de polimerización y la configuración molecular, además presenta buena elongación ante la aplicación de fuerzas de tensión, es un excelente aislante eléctrico.

4.2.3. Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE).

El polietileno lineal de baja densidad consiste en moléculas formadas de columnas lineales de polietileno que presentan enlaces o insertos de grupos alquilo pequeño al azar. Estos materiales son producidos por la copolimerización de etileno con alquenos. Las ramificaciones con frecuencia encontradas son grupos etilo, butilo o hexilo pero pueden

presentar otras variedades de grupos alquilo, ambos lineales y ramificados. Un promedio típico de separaciones entre ramificaciones es de 25-100 átomos de carbono. El LLDPE puede solamente tener cantidades pequeñas de ramificaciones largas, pero no se compara con el grado de complejidad de ramificaciones que presenta el polietileno de baja densidad. Las ramificaciones impiden hasta cierto punto la formación de cristales reduciendo la densidad hasta valores aproximadamente entre 0.90-0.93 g/cm³.

4.2.4. Polietileno de Muy Baja Densidad (VLDPE).

El polietileno de muy baja densidad también conocido como polietileno de ultra baja densidad (ULDPE) es una forma especializada de polietileno lineal de baja densidad que contiene una mayor cantidad de ramificaciones de cadenas cortas. Una separación típica de ramificaciones se presenta de 7-25 átomos de carbono. El alto nivel de ramificaciones inhibe eficientemente la cristalización, dando por resultado un material que sea predominante no cristalino. Los altos niveles del desorden se reflejan en las densidades muy bajas, que se presentan en el intervalo 0.86-0.9 g/cm³.

Es importante mencionar que a pesar del progreso en la industria del plástico se requiere de una noción mas clara y profunda de las moléculas y su comportamiento intrínseco en relación con las propiedades de los productos terminados.

4.3. DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR.

Todas las resinas de polietileno consisten en una mezcla de moléculas con un rango de pesos moleculares, que impactan sus propiedades físicas. Para entender estas propiedades (tales como resistencia mecánica, solubilidad y fragilidad) se necesita tener conocimiento acerca de la longitud de la cadena.

La longitud de la cadena normalmente describe el tamaño de una molécula de polietileno y se expresa comúnmente en términos de peso molecular, que se relaciona con la masa molecular de los monómeros y el número de monómeros conectados a la cadena. Considerando que todos los polímeros sintéticos como el PE son polidispersos, ya que

contienen cadenas de polímeros de diferente longitud, el peso molecular no es un solo valor sino una distribución de longitudes de cadena y pesos moleculares (MWD), tal como se puede apreciar en la Figura 4.

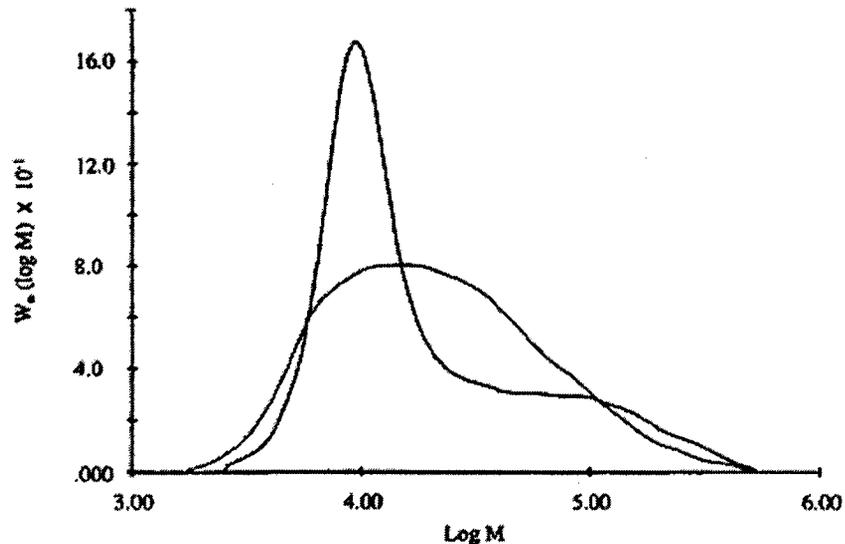


Figura 4. Dos distribuciones diferentes de peso molecular para PE con similares promedios de peso molecular calculado.

El peso molecular puede describirse entonces como un promedio del peso molecular calculado a partir de los pesos moleculares de todas las cadenas presentes en la muestra. Comúnmente son utilizados algunos conceptos de promedios de pesos moleculares que pueden ser determinados por SEC (Cromatografía de Exclusión por Tamaño), a continuación se presentan sus definiciones y los métodos clásicos utilizados para determinarlos.

4.3.1. Peso Molecular Promedio en Número (M_n).

El peso molecular promedio en número es sencillamente el promedio estadístico del peso molecular de todas las cadenas del polímero en la muestra y se define por:

$$M_n = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni}$$

Donde M_i es el peso molecular de la cadena y N_i es el número de cadenas de ese peso molecular. M_n puede predecirse por los mecanismos de polimerización empleados y se mide por métodos que determinan el número de moléculas en una muestra de un peso dado, por ejemplo los métodos coligativos como el análisis de grupos terminales. Si se refiere a M_n para una distribución de peso molecular, entonces hay un número equivalente de número de moléculas a cada lado de la distribución.

4.3.2. Peso Molecular Promedio en Peso (M_w).

El peso molecular promedio en peso esta definido por:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Comparado a M_n , M_w considera el peso molecular de la cadena para determinar las distribuciones de peso molecular promedio en peso – entre más grande es la cadena, esta contribuye más al valor de M_w . M_w es determinado por métodos sensibles al peso molecular y no sólo sensibles a su número, tal es el caso de la técnica de dispersión de luz. Si M_w se refiere a una distribución de peso molecular entonces existe un peso igual de moléculas a ambos lados de la distribución.

4.3.3. Promedio Peso Molecular Elevado (M_z , M_{z+1}).

El peso molecular promedio z (M_z) es calculado de manera similar a M_w .

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \qquad M_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3}$$

Se puede deducir, que M_z es sensible a las especies de más altos pesos moleculares en la resina de polietileno. Cambios en la porción central de MWD no tienen gran efecto en este promedio y cambios en la cola de bajo peso molecular generalmente no tienen

consecuencia. Similarmente, $Mz+1$ es extremadamente sensible a las fracciones de mayor peso molecular y es empleado particularmente cuando la resina contiene una cola extendida correspondiente a material con alto peso molecular.

4.3.4. Peso Molecular Pico (Mp).

El GPC es la única técnica que mide Mn , Mw , Mz y $Mz+1$ al mismo tiempo al medir la distribución completa del polímero, también permite el cálculo del peso molecular pico, que se define como el peso molecular del pico más alto, siendo la moda de la distribución del peso molecular Figura 5. Mp es aplicado a polímeros con distribuciones muy angostas, tales como los polímeros estándar empleados en las calibraciones⁴.

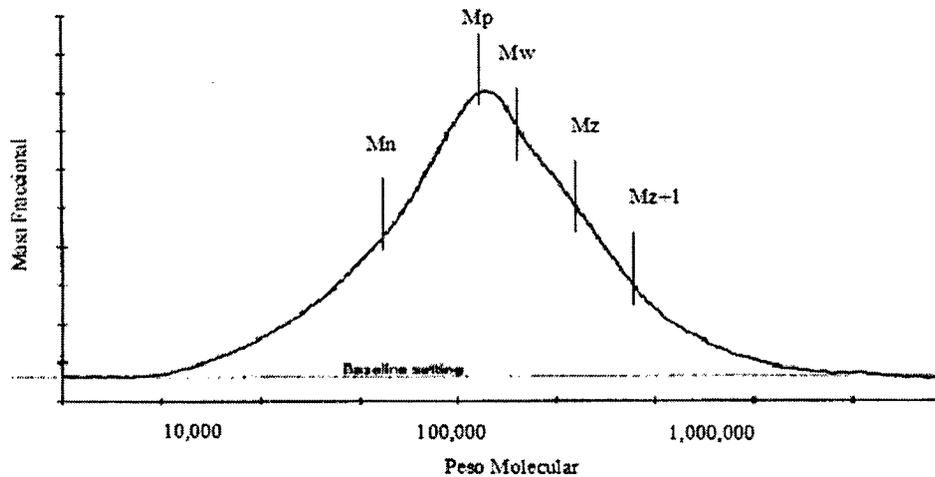


Figura 5. Gráfica típica de distribución de peso molecular promedio.

4.3.5. Índice de Polidispersidad (PD).

El índice de polidispersidad es empleado como una medida de la amplitud de la distribución del peso molecular de un polímero y se define por:

$$\text{Índice de Polidispersidad} = \frac{Mw}{Mn}$$

A mayor índice de polidispersidad, más amplia la distribución del peso molecular. Un polímero monodisperso donde las longitudes de todas las cadenas son iguales (como en el caso de las proteínas) tiene un $Mn/Mw = 1$. Los polímeros sintéticos mejor controlados (ej.

polímeros de polidispersidad estrecha utilizados para calibraciones) tienen un $M_n/M_w = 1.02$ a 1.10.

4.4. RAMIFICACIONES.

Existen muchos tipos de polietileno y esencialmente todos comparten la misma estructura química. Sin embargo, dependiendo del proceso de síntesis utilizado (presión, temperatura, uso de iniciadores y catalizadores), se puede promover en mayor o en menor grado la inclusión de ramificaciones de longitud variable en las cadenas poliméricas. La frecuencia con la que aparecen las ramificaciones, se denomina grado de ramificación y se indica con el número de ramificaciones por cada 1000 átomos de carbono de la cadena principal. La caracterización de ramificaciones, particularmente en polietileno (PE) ha sido un área de intensa investigación por varias décadas, ya que están intrínsecamente relacionadas a las propiedades físicas y químicas de la molécula y por la tanto con el proceso de transformación. La presencia de estas ramificaciones, ya sean cortas o largas, suponen un defecto estructural en la cadena de PE⁵.

4.4.1. Ramificaciones de Cadena Larga (LCB).

Las ramificaciones de cadena larga LCB (Figura 6) están definidas como cadenas laterales de más de seis unidades de carbono de longitud. LCB tienen un efecto más profundo que las ramificaciones cortas sobre las propiedades visco-elásticas tales como la viscosidad intrínseca, el comportamiento de sedimentación y distribución angular de dispersión en soluciones diluidas, además de la elasticidad de materiales fundidos y el punto de fusión.

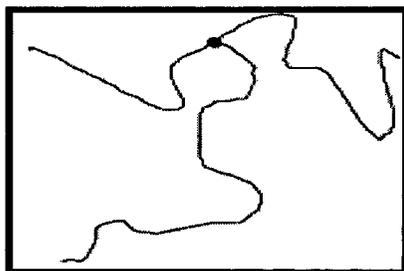


Figura 6. Representación de LCB.

Las ramificaciones largas (LCB) son generadas por el encuentro durante la síntesis, de dos cadenas poliméricas crecientes que se unen, o bien por su simple introducción durante la síntesis.

4.4.2. Ramificaciones de Cadena Corta (SCB).

Las ramificaciones de cadena corta SCB (Figura 7) de poliolefinas son definidas como cadenas laterales de menos de seis unidades de carbono a lo largo de una cadena principal, aunque algunos autores consideran a las ramificaciones de cadena corta de hasta ocho unidades de carbono, que se originan a partir de la transferencia de cadena intramolecular y/o la introducción de α -olefinas (generalmente 1-buteno, 1-hexeno, o 1-octeno). La presencia de ramificaciones de cadena corta (SCB) afecta la cristalinidad, reactividad química, dureza y temperatura de transición vítrea.

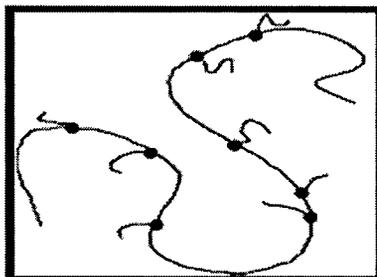


Figura 7. Representación de SCB.

En los polietilenos se encuentran presentes cadenas laterales largas y cortas. El número y longitud de estas cadenas laterales y por lo tanto la densidad de ramificación varía sobre la distribución de las moléculas y masa molar. La heterogeneidad de estas estructuras complejas influyen en la morfología y las propiedades reológicas del polímero, de ahí la importancia de su caracterización.

4.5. CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑO (SEC).

La cromatografía de exclusión por tamaño (SEC o GPC-Cromatografía de Permeación en Gel) es un medio de separación y de determinación de la distribución de

pesos moleculares para polímeros y logra la separación de moléculas en función de sus tamaños y masas moleculares. Estos ensayos dan lugar a lo que se conoce como cromatograma, como el que se aprecia en la Figura 8, que muestra la distribución de pesos moleculares al graficar tiempo de retención o volumen de elución contra la respuesta obtenida del detector.

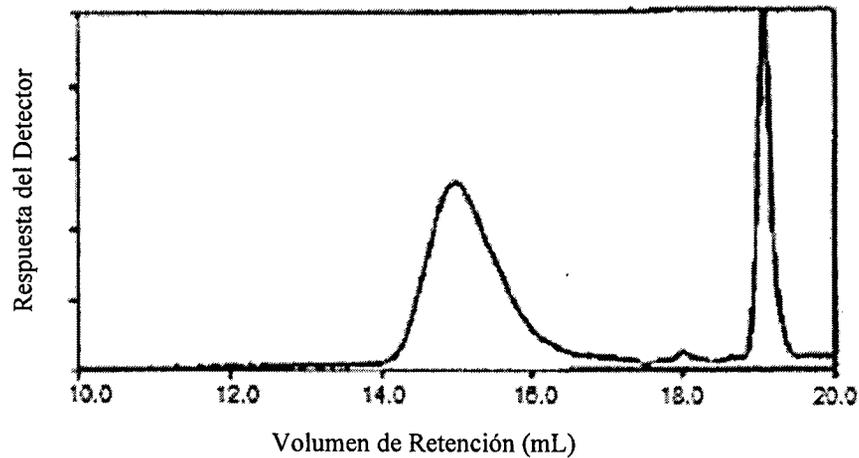


Figura 8. Cromatograma obtenido a partir de GPC graficando volumen de retención contra respuesta del detector.

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), se basa en la diferencia de penetración de las moléculas en los poros de la fase estacionaria, debido a que la separación obtenida depende del tamaño de la molécula, como se representa en la Figura 9.

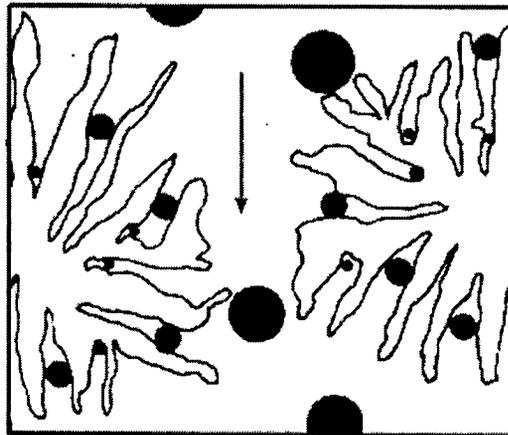


Fig. 9. Mecanismo de exclusión por tamaño.

El volumen de elución, considerado como el momento desde que entra el analito a la fase cromatográfica hasta el momento en que la abandona, es proporcional al peso molecular de los mismos⁶.

Este tipo de separación por tamaño difiere de las demás técnicas de cromatografía en que no existen interacciones físicas o químicas entre el analito y la fase estacionaria. Las moléculas de tamaño grande se excluyen totalmente y son eluidas en primer lugar, mientras que las de pequeño tamaño tienen acceso a todo el volumen poroso y son las últimas en eluir. Por lo tanto las moléculas se excluyen en orden de tamaño decreciente.

4.5.1. Sistema Instrumental Básico de SEC.

Un equipo de GPC debe cumplir con una serie de requerimientos. Primero una bomba que suministre un flujo constante al sistema. Un inyector para introducir la solución de polímero a las columnas. Las columnas donde se realiza el proceso de separación de las moléculas de polímero y los detectores que registran las señales de las moléculas durante el proceso de separación en las columnas. El “software” que captura las señales de los detectores, almacena los cromatogramas y realiza los cálculos de determinación de la distribución de pesos moleculares (Figura 10).

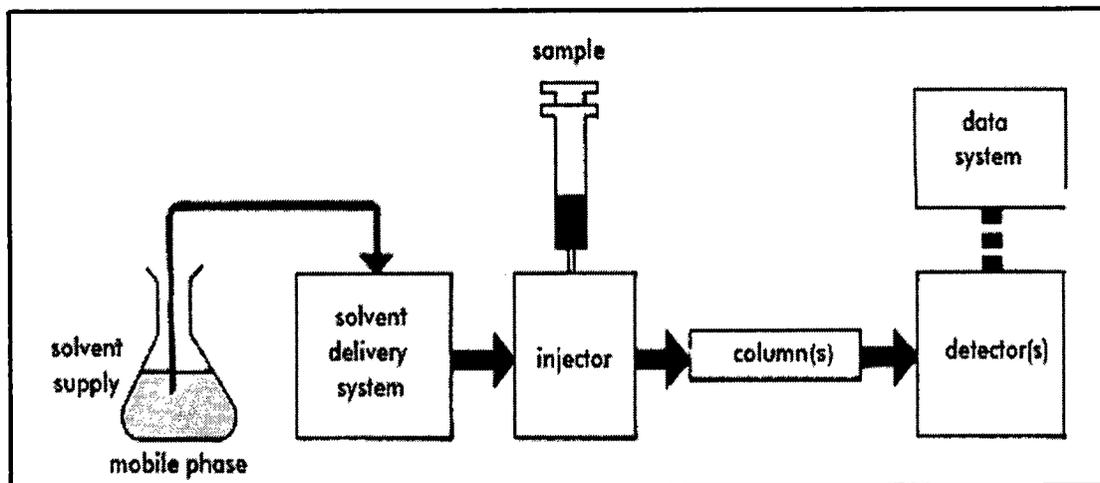


Figura 10. Partes principales de un cromatógrafo de permeación de gel.

4.5.2. Metodología para SEC.

Selección del Disolvente.

El criterio principal para la selección del disolvente es la solubilidad del polímero, adicionalmente el disolvente no debe interactuar con el empaque de la columna. El mecanismo de SEC requiere de un sistema de disolvente isocrático.

Selección de Columna.

Para operar SEC con un disolvente orgánico los materiales de empaque disponibles se basan en partículas porosas de poliestireno/divinilbenceno (PS/DVB), mostrando una excelente estabilidad química y mecánica además de una mínima incidencia de interacciones entre el soluto y la matriz. A medida que se incrementa el tamaño de partícula se reduce la eficiencia de la columna. Sin embargo, al reducir el tamaño de poro se incrementa el riesgo de ocasionar degradación del polímero en su paso a través de la columna. En la actualidad se dispone de columnas que permiten un análisis rápido (menos de siete minutos) con un bajo consumo de disolvente y poca generación de desecho⁷.

Preparación de la Muestra.

Generalmente, el factor más importante a considerar es la viscosidad de la solución al introducirla en el sistema. A muy altas viscosidades, el patrón de elución se ve afectado por el ensanchamiento de bandas, así el peso molecular promedio será más bajo y su polidispersidad más grande. La viscosidad de la solución depende básicamente de dos factores: la concentración de la solución (generalmente de 0.1-0.5peso/volumen) y el peso molecular. Para remover material no disuelto en la solución de la muestra es recomendable filtrarla antes de ser inyectada, de otra manera se puede ocasionar un daño irreversible a la columna.

Calibración Universal en GPC.

En la gráfica de Benoit de $\log M[\eta]$ contra tiempo de retención pueden ajustarse a los polímeros lineales, a lo que llamaron Gráfica de Calibración Universal. El producto $M[\eta]$ se refiere al volumen hidrodinámico (J). Para cualquier cadena de polímero:

$$J = M(\eta)$$

Donde M es el peso molecular, (η) es la viscosidad intrínseca.

En GPC, moléculas con el mismo volumen hidrodinámico eluyen con el mismo tiempo de retención, por lo que para los polímeros 1 y 2:

$$M_1(\eta)_1 = M_2(\eta)_2$$

La ecuación de Mark-Houwink relaciona la viscosidad intrínseca y el peso molecular para una combinación polímero/disolvente específica:

$$(\eta) = KM^\alpha$$

K y α , son las constantes de Mark-Houwink para un polímero, disolvente y temperatura determinados. En la siguiente gráfica de Calibración Universal (Figura 11), todos los puntos quedan dentro de la misma curva. Una vez que este concepto ha sido aplicado, se puede calcular el peso molecular de cualquier polímero en solución con el disolvente adecuado.

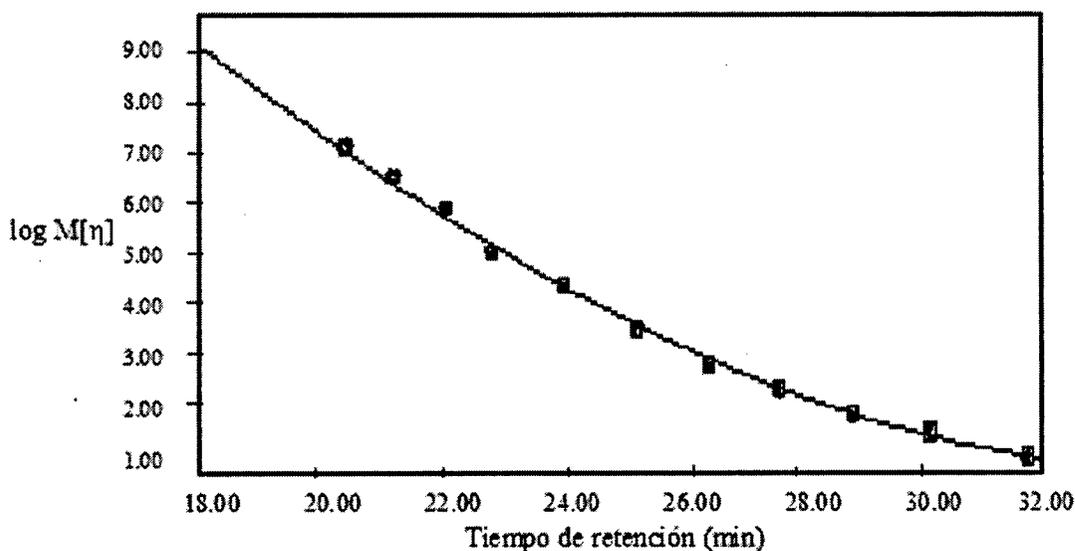


Figura 11. Gráfica de Calibración Universal.

Con el uso de los detectores de Viscosimetría /Índice de Refracción en línea, se tiene la ventaja de determinar las constantes de Mark-Houwink (α y K).

4.5.3. SEC Acoplado a Detectores Específicos.

Así como se ha logrado la obtención de columnas con un alto grado de eficiencia, también se ha logrado avance en el desarrollo de detectores que permiten la detección continua de las especies emergentes. Para la mayoría de las aplicaciones de SEC, el detector del índice de refracción (DRI) es el más comúnmente empleado. Sin embargo, otros detectores son utilizados en su lugar ó bien simultáneamente para solucionar problemas específicos ó para obtener información adicional.

Detector de Índice de Refracción (DRI).

El refractómetro es el detector universal en SEC, porque prácticamente todas las soluciones de polímero exhiben un índice de refracción que difiere de la del disolvente puro. Su respuesta es proporcional a la de la concentración de la masa del polímero en la celda del detector. A pesar que la detección por DRI permite determinar la distribución de peso molecular (MWD) de una muestra, para realizar cuantificaciones más precisas cerca del peso molecular y de las ramificaciones se requiere de una detección múltiple¹².

Detector Viscosimétrico (DV).

El principio de funcionamiento se basa en la medición de un diferencial de presión a través de un capilar, la cual puede ser transformada mediante las constantes del instrumento en un valor de viscosidad intrínseca $[\eta]$ para soluciones de polímero que eluyen de la columna de SEC. Con este propósito es necesario tener un detector de concentración en serie, normalmente DRI. Todo esto funciona bajo la consideración de que la viscosidad de las soluciones de polímero son considerablemente más altas que la del disolvente puro. La sensibilidad del detector depende ampliamente de peso molecular, a su vez el incremento de la viscosidad depende de la temperatura, el disolvente, el polímero, la concentración y el tamaño de las moléculas de polímero.

Para considerar como una técnica absoluta a este sistema, se requiere de su respectiva calibración. Este objetivo se logra analizando una serie de estándares de distribución estrecha

para crear una gráfica de calibración universal, de tal manera que se obtenga información confiable del peso molecular de una muestra desconocida.

Comparando datos experimentales de la muestra con datos de un polímero lineal equivalente se pueden realizar cálculos del grado de ramificación, siendo este detector el instrumento más apropiado para el estudio de polímeros ramificados como el polietileno (LDPE), que es el polímero más ampliamente utilizado en análisis a alta temperatura (145°C).

Detector de Dispersión de Luz (DLS).

El Dispensor de Luz brinda información directa de la distribución de peso molecular absoluta (M_w) y acerca del tamaño y forma de la macromolécula en solución. Esencialmente, el rayo de láser es enfocado hacia la celda que contiene la solución de la muestra. El rayo incidente será dispersado por las partículas del polímero que se encuentran en solución y la intensidad de la luz dispersada es proporcional al tamaño de las partículas dispersantes⁷.

Cabe mencionar que este detector no es sensible a especies de bajo peso molecular, es decir, los estimados de M_n en la parte baja de la curva de distribución no son confiables⁹. Una limitante para este detector es que no es recomendable para mediciones en polímeros de diferentes especies (copolímeros y mezclas) que pudieran tener el mismo volumen hidrodinámico y diferentes pesos moleculares. Otra limitante es la presencia de partículas ajenas en la solución del polímero que genera ruido en la respuesta del detector.

Debido a que a partir de GPC-LS se obtiene un peso molecular absoluto, mientras que en el detector de concentración se obtiene un peso molecular aparente, la combinación de técnicas tiene la ventaja de ofrecer información acerca de las ramificaciones y otras diferencias estructurales. Para ello primero es necesario correr la muestra o ingresar los datos correspondientes de un polímero lineal adecuado. Estudios con copolímeros de 1-olefinas y etileno realizadas mediante LALLS (Low Angle Laser Light Scattering) han mostrado que la mínima longitud detectable de ramificación larga es entre C_6 y C_{12} . Este sistema revela

información del peso molecular, además de revelar información de las ramificaciones de cadena larga¹⁰, mientras que (MALS- Multiangle Laser Light Scattering), da información acerca del radio de giro (R_g).

Detector Infrarrojo (DIR).

La detección infrarrojo tiene un gran potencial para resolver problemas de composición en mezclas y copolímeros de una manera sencilla y rápida, debido a que la mayoría de los componentes de los polímeros presentan una banda de absorción específica. Sin embargo en la práctica se presentan problemas mayores asociados con la transmisión de infrarrojo (IR) de los disolventes que normalmente se emplean para GPC.

Una de las grandes ventajas que tiene el acoplamiento GPC-DIR, es la capacidad de identificación de polímeros, ayudados por la aplicación de sistemas mecánicos que eliminan el disolvente entre el cromatógrafo y el IR para eliminar señales de interferencia del disolvente. Debido a que el tipo de disolvente representa una restricción, podría ser necesario alterar las condiciones óptimas de SEC (ejemplo: elevar la concentración de la muestra) para obtener la respuesta deseada del detector, lo que ocasionaría una deficiencia en la separación cromatográfica; sin embargo, la información obtenida a cambio, compensa esta limitante satisfactoriamente¹¹.

Es importante notar que el acoplamiento GPC-DIR de alta temperatura a una longitud de onda fija es muy útil en su aplicación para poliolefinas, específicamente para polietileno se logra la caracterización de ramificaciones de cadena corta.

4.5.4. Ventajas y Aplicaciones de SEC.

Actualmente, el GPC se puede acoplar a otros instrumentos para controlar las condiciones de análisis y el procesamiento de datos y obtener diferentes tipos de información¹², consideración importante en la elección de detector (es), ya que exhiben diferente rango de sensibilidad. Paralelamente, el GPC encuentra aplicación como técnica preparativa para separar convenientemente grandes cantidades de componentes purificados⁵.

Las características más importantes que definen la arquitectura molecular de las macromoléculas sintéticas son: la naturaleza química de la unidad repetitiva, la distribución de pesos moleculares, la frecuencia de ramificaciones, la composición y longitud de secuencia y la topología molecular. Sin embargo ha de reconocerse que la técnica de SEC aunque sensible al tamaño molecular, no lo es a la constitución química ya que no detecta la heterogeneidad de las cadenas. Algunas de las ventajas que ofrece esta técnica instrumental es que es reproducible, escalable y rápida además de permitir la determinación de los diferentes tipos de pesos moleculares.

4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{13}C NMR)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) para la caracterización estructural de polímeros es ya una técnica bien establecida. La presente revisión se enfoca en la técnica de ^{13}C NMR en sistemas poliméricos de PE, siendo esta de mayor utilidad para la identificación de ramificaciones que ^1H NMR.

4.6.1. Principios Básicos de NMR

Esta técnica es atractiva para el análisis de polímeros, debido a la naturaleza rara del núcleo de ^{13}C comparada con la abundancia del átomo de ^1H ; en consecuencia cada tipo de carbono resulta en una línea de resonancia, simplificando el espectro y la correspondiente asignación de picos.

Para la obtención de espectros de ^{13}C se requiere de tiempos prolongados, además de experiencia. Un método empleado para este propósito implica revisar referencias espectrales en los programas de computadora ó aplicar reglas empíricas del desplazamiento basadas en desplazamientos de algunos grupos funcionales en relación a los átomos de carbono vecinos, considerando los correspondientes parámetros de adición y parámetros de corrección estérica para sustituyentes.

Las posiciones de los desplazamientos químicos de los carbonos en ^{13}C NMR y los picos correspondientes han sido ampliamente estudiadas, asignando picos del espectro de polietileno que no habían sido identificados anteriormente, tal como se muestra en el espectro siguiente (Figura 12). Así es posible distinguir incluso la separación entre ramificaciones, es decir a cuantos grupos metilo en la cadena principal se encuentran separadas de las ramificaciones.

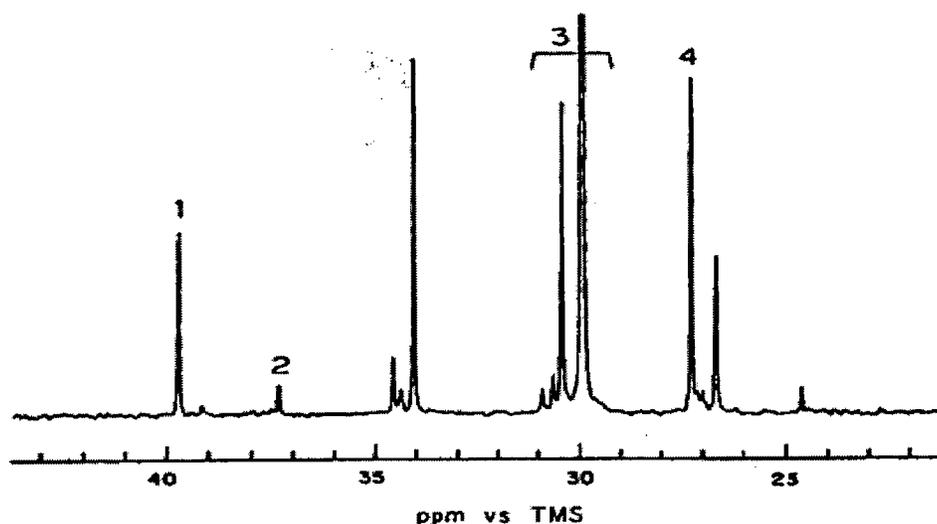


Figura 12. Espectro de ^{13}C NMR de PE mostrando las señales clave de desplazamiento: (1) CH (39.6), (2) CH (37.4), (3) CH_2 -principal y (4) $\beta\text{-CH}_2$.

Se puede decir, que la estructura del más simple de todos los polímeros, polietileno, puede ser muy simple en el caso de polietileno lineal de alta densidad, o muy complicada como en el caso del polietileno de baja densidad, que puede contener varios tipos de estructura ramificadas. ^{13}C NMR de alta resolución se ha empleado extensivamente para estudiar la estructura del polietileno de manera exitosa, para asignar todas las resonancias de carbono para ramificaciones cortas de menos de seis carbonos de longitud. La asignación de las resonancias específicamente para LDPE se encuentra en la Tabla 1.

branch length	C ₁₀	C ₈	C ₆	C ₄	C ₂
main chain					
$\alpha\delta^+$	34.653	34.646	34.639	34.626	34.145
$\beta\delta^+$	27.355	27.351	27.343	27.334	27.357
$\gamma\delta^+$	30.508	30.505	30.500	30.491	30.491
$\delta^+\delta^+$	30.000	30.000	30.000	30.000	30.000
1s				13.992	
2s			22.846	22.846	
3s			32.182	32.182	
methine	38.293	38.286	38.283	38.243	39.790
side chain					
$nB_n (\alpha')$	34.612	34.615	34.623	34.226	26.797
$[n - 1]B_n (\beta')$	27.326	27.325	27.286	29.573	
$[n - 2]B_n (\gamma')$	30.479	30.478	30.093	23.367	
1B _n	14.015	14.018	14.020	14.046	11.158
2B _n	22.852	22.864	22.881		
3B _n	32.184	32.195	32.213		
4B _n	29.574	29.591			
5B _n	29.925	29.935			
6B _n or 7B _n	29.985				
6B _n or 7B _n	30.016				

Tabla 1. Asignación de Desplazamientos Químicos de ¹³C para Polietilenos (0.003ppm).

Estas asignaciones se basan en las reglas modificadas de Grant-Paul, en métodos de Lindenman-Adams y en la comparación con el espectro de copolímeros modelo. La aplicación de dichos fundamentos en la obtención de los valores observados en la tabla permite deducir la presencia de ramificaciones cortas. Los espectros publicados hasta ahora no permiten la diferenciación de muchas de las señales originadas por ramificaciones mayores de seis carbonos. Los trabajos más recientes indican que experimentos de alta frecuencia de resonancia de 188.6 MHz del espectro de ¹³CNMR, permiten la resolución de resonancias del ¹³C de cadenas ramificadas de polietileno de hasta diez carbonos de longitud¹³.

Una característica única del NMR es su habilidad para determinar la microestructura en polímeros y por lo tanto estadísticas de polimerización. Así, en el espectro de NMR pueden resolverse secuencias en un copolímero. Otra característica particularmente útil de NMR es que, si el experimento se lleva a cabo adecuadamente, los espectros brindan información cuantitativa, es decir las áreas de los picos de resonancia son proporcionales a las concentraciones del núcleo de carbono, constituyendo la base para el estudio estructural por NMR.

Para interpretar la secuencia de los datos y obtener mayor información acerca de la polimerización, principalmente en copolímeros, se relaciona la distribución de la secuencia con probabilidades de reacción específicas para el proceso de polimerización empleado. En el caso de homopolímeros, es más relevante determinar tacticidad, de la cual se desprende información acerca de los pasos de polimerización que siguió la reacción.

Cuando se requiere obtener una descripción estructural del polímero, generalmente se sigue un patrón, que consiste primero en sintetizar o adquirir las muestras de polímero, obtener el espectro y asignar las líneas de resonancia a secuencias específicas. Las probabilidades de reacción y las velocidades de reacción se deducen de la distribución de la secuencia. Esto se conoce como enfoque analítico. Este procedimiento analítico puede después asociarse con cada intensidad espectral mediante una expresión teórica que implica parámetros de probabilidad de reacción.

Las intensidades observadas y teóricas de todas las líneas espectrales se comparan y se lleva a cabo una optimización para obtener la menor diferencia posible entre los parámetros de probabilidad de reacción. Dependiendo del grado de concordancia, estos parámetros pueden describir por completo la estructura del sistema de polímero en cuestión.

4.6.2. Consideraciones Experimentales.

NMR de alta resolución requiere que las muestras de polímero sean disueltas en disolventes adecuados, preferentemente que contengan un material con desplazamiento químico de referencia. Los disolventes más comunes empleados como material de referencia son tetrametilsilano (TMS), hexametildisiloxano (HDMS) para alta temperatura de trabajo y acetonitrilo para soluciones acuosas. Los disolventes deben ser deuterados para que funcionen como materiales a una frecuencia de campo fija, de otra manera se deberá emplear un codisolvente. Para ^{13}C NMR, se requiere de altas concentraciones de solución para mejorar la sensibilidad, preferiblemente mayor a 10%w/w.

Las intensidades espectrales dependen de manera crítica de qué tan rápido se aplican los pulsos repetitivos. Si se espera los suficientemente entre pulsos de tal manera que todos los estados de giro de ^{13}C alcanzan su equilibrio térmico, entonces todos los picos del

espectro de ^{13}C corresponden a exactamente a su ocurrencia natural en la muestra y se obtiene un espectro cuantitativo.

Ahora bien, todos los núcleos ^{13}C se encuentran normalmente acoplados a protones vecinos, dando lugar a multipletes para cada carbono. Para simplificar el espectro, se aplica un campo de saturación a la frecuencia de resonancia de protón, que interrumpe de manera efectiva el acoplamiento entre ^{13}C y el protón y resultando líneas únicas para cada tipo de carbono en el espectro de ^{13}C . Como consecuencia, el campo de saturación también origina una transferencia de energía entre los estados de giro del protón y del carbono y esto a su vez mejora la intensidad de los picos.

^{13}C NMR es un método ampliamente utilizado para la caracterización de polímeros. El rango de desplazamientos químicos es amplio y las diferentes secuencias están dispersas frecuentemente lo que permite asignaciones detalladas para cada pico de resonancia. Este hecho genera toda una gama de aplicaciones de ^{13}C NMR de las dinámicas de polímero e interacciones y correlación entre propiedades de morfología y estructura⁸.

4.7. FRACCIONACION POR ELUCION CON INCREMENTO DE TEMPERATURA (TREF).

La fraccionación por elución con incremento de temperatura (TREF) es una técnica que permite el análisis de polímeros semicristalinos mediante la separación de fracciones de acuerdo a su capacidad de cristalización. TREF permite evaluar la heterogeneidad de la estructura y caracterizar la distribución de SCB de materiales poliméricos, que son básicamente de naturaleza heterogénea, exhibida en diversas formas tales como su composición química, estereoregularidad y arquitectura. El mecanismo de elución (Figura 13) durante el incremento de temperatura se rige por la fusión que sufren los polímeros semicristalinos en presencia de un disolvente.

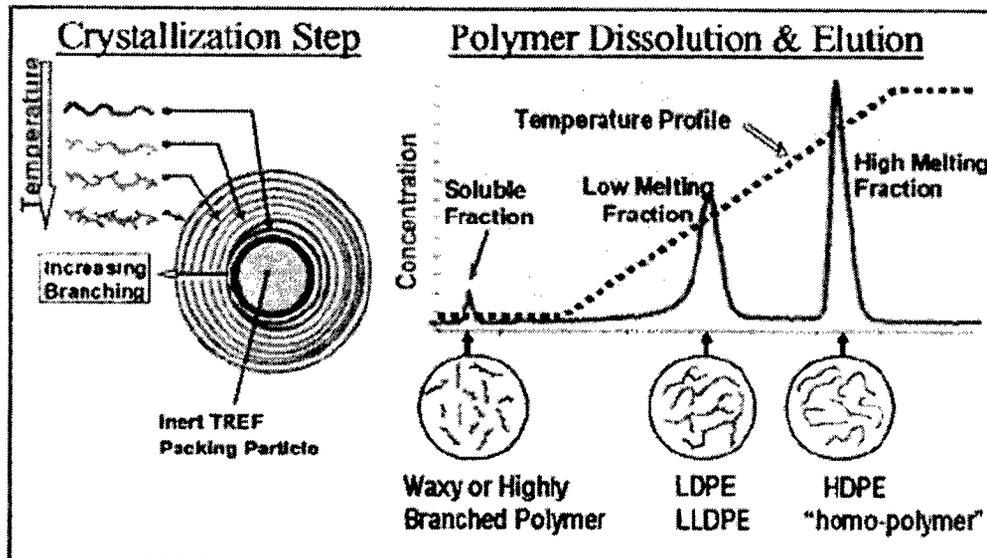


Figura 13. Mecanismo de separación: cristalización y disolución.

Una de las modalidades de esta técnica es el TREF preparativo (P-TREF), realizada con el fin de aislar fracciones que serán utilizadas en investigaciones subsecuentes. Durante este proceso, una gran cantidad de disolvente es requerida para eluir la muestra y también se consume una gran cantidad de no-disolvente, generalmente metanol, para precipitar las fracciones eluidas. Esta técnica requiere de mucho tiempo, típicamente se requiere hasta de varios días para realizar una fraccionación.

La otra modalidad de TREF es la analítica (A-TREF). El desarrollo del TREF analítico ha sido un perfeccionamiento del P-TREF. A-TREF supera las limitaciones del P-TREF reduciendo considerable el tamaño de columna y la cantidad de muestra empleada y también al monitorear continuamente la cantidad de fracciones de polímero eluidas en función de la temperatura de la columna con un detector en línea. En ambas modalidades el sistema, usa un instrumento de cromatografía de permeación en gel de alta temperatura (Waters GPC 150CV) conectado a un baño de aceite.

Para polietilenos, el factor determinante de la fusión en una solución es el grado de ramificación de cadena corta. Cuando una cadena que posee un punto de ramificación es rechazada del cristal en crecimiento, se limitan, como consecuencia el engrosamiento del

cristal y a su vez se reduce la temperatura de fusión. Por lo que se establece una relación directa entre la temperatura de fusión y el grado de ramificación, que se refleja en las graficas de A-TREF. Más aún varios autores han reportado la existencia de una relación lineal entre la temperatura de elución y el grado de SCB (numero de ramificaciones por 1000 átomos de C). Por lo tanto, las curvas de TREF analítico describen la distribución de SCB¹⁵.

La distribución de SCB da información acerca de los mecanismos de polimerización y la naturaleza de los catalizadores. Como un ejemplo, se emplean catalizadores convencionales Ziegler-Natta para la polimerización de etileno, se encuentra una distribución amplia bimodal de cadenas de polímero en los productos finales con diferente contenido de SCB debido a la naturaleza multisitio de estos catalizadores, a diferencia de catalizadores metalocenos, que producen una distribución mucho mas angosta de SCB. La distribución de SCB y la distribución de masa molecular tienen una gran influencia sobre las propiedades finales del material, y su determinación genera un mejor entendimiento del comportamiento de los polietilenos en diferentes aplicaciones.

Se han descrito sistemas analizando una solución de una muestra de polímero cristalino o semicristalino para determinar su distribución de SCB. Como un método general, una muestra del polímero es precipitada primero en solución durante un descenso en el gradiente de temperatura. Esta muestra precipitada entonces se vuelve a disolver y a eluir pero ahora con un incremento en el gradiente de temperatura y así producir fracciones sucesivas de la muestra de polímero, que son medidas para producir datos de concentración de la cual se calcula la distribución de SCB. Puede emplearse como detector de concentración un detector de índice de refracción o un infrarrojo separado o detector de NMR. En cualquier caso la solución de polímero es introducida a la columna de fraccionación, que se coloca dentro de un baño de aceite, como parte de este procedimiento complejo que requiere grandes cantidades de disolvente y muestra de polímero.

4.7.1. Resolución del Método.

La gran ventaja que ofrece el método de TREF-A es su habilidad para resolver polietilenos diferentes que sólo varían en su distribución de SCB. En base a la relación lineal

(Figura 14) entre la temperatura de elución y el grado de ramificación, es posible representar la distribución de SCB como la fracción en peso de las especies eluidas contra las temperaturas de elución, con la correspondiente sustracción de la línea base.

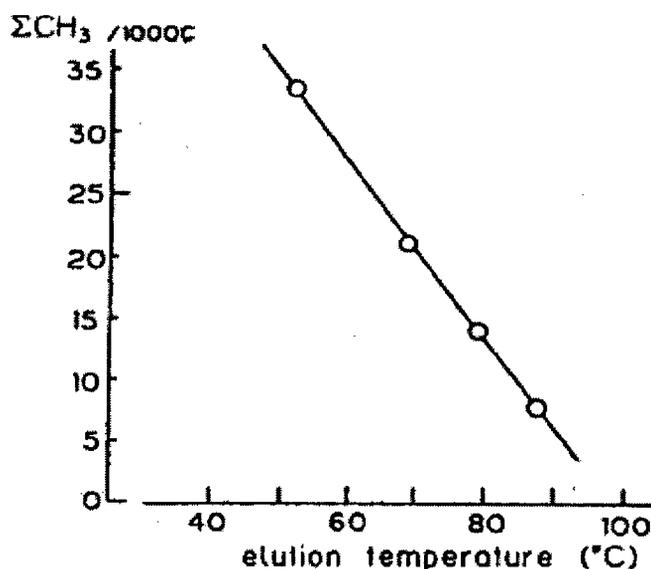


Figura 14. Relación entre la concentración de SCB y la temperatura de elución.

En el método de TREF analítico, la mezcla a resolver está compuesta de fracciones que tienen diferentes temperaturas de fusión en solución. Los polímeros en solución tienden a emigrar a temperaturas bajas cuando son expuestos a un gradiente térmico y la velocidad con la que la molécula migrará dependerá del coeficiente de difusión térmica y el gradiente de temperatura aplicado. Este gradiente de difusión térmico varía de acuerdo al peso molecular del polímero y la naturaleza de disolvente.

En la Figura 15 se muestra un ejemplo de una distribución de ramificaciones de cadena corta (SCBD) obtenidas con la aplicación del método de TREF analítico para dos estándares de polietileno (NBS 1475 y NBS 1476), que reflejan resultados similares a los reportados para polietileno altamente cristalino y polietileno ramificado respectivamente.

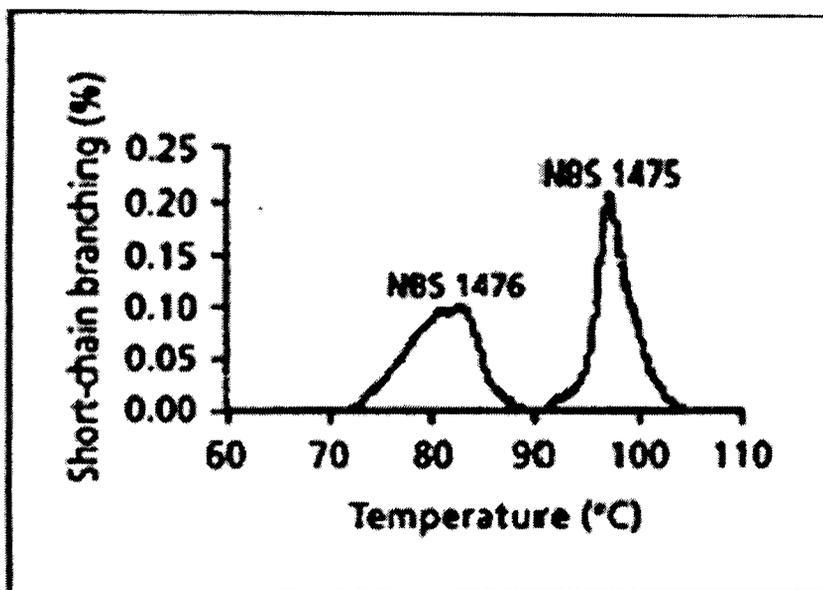


Figura 15. Distribuciones de SCB para dos tipos diferentes de PE: lineal (PE NBS 1475) y ramificado (PE NBS 1476).

4.7.2. Consideraciones Experimentales.

Una de las desventajas de esta técnica es la elevada presencia de ruido en la línea base del cromatograma generado, en parte por las grandes cantidades de muestra que deben emplearse para el análisis, la variación de temperatura y presión en la columna y presumiblemente a causa de la sensibilidad del detector de concentración empleado.

El ruido generado, cobra mayor importancia en la aplicación de las correspondientes transformaciones matemáticas a los cromatogramas, para obtener la distribución de longitud de las secuencias de metileno para copolímeros de polietileno e incluso en la obtención de termogramas. Debe considerarse también la optimización del tiempo de inyección de la muestra a la columna para introducir la muestra en su totalidad y evitar desperdicios.

4.8. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA (LCB).

Existe un gran interés en determinar las ramificaciones de cadena larga y las características de tamaño molecular para fines de investigación y manufactura comercial. Para tal efecto se emplea el principio de calibración universal, que establece que las moléculas con el mismo volumen hidrodinámico tienen el mismo volumen de elución cuando se estudian por GPC. Una molécula ramificada tiene un volumen hidrodinámico menor que una molécula lineal con la misma masa molecular (M). El volumen de elución de una molécula ramificada corresponderá al de una molécula lineal con una masa molecular aparente menor. Ya que el volumen hidrodinámico depende de la masa molecular y del grado y tipo de ramificación, se requiere de al menos otro parámetro, además de los datos obtenidos de GPC, que se relacionen con el tamaño, como la viscosidad intrínseca $[\eta]$ o M , valores obtenidos del acoplamiento de GPC-DV-DRI¹⁴. La disminución de tamaño se describe por el parámetro g :

$$g = \frac{\langle S^2 \rangle_B}{\langle S^2 \rangle_L} < 1$$

Donde $\langle S^2 \rangle_B$ = radio de giro del polímero ramificado, $\langle S^2 \rangle_L$ = radio de giro del polímero lineal y g es el grado de ramificación para polímeros con la misma masa molecular en estado no perturbado. Sin embargo, debido a dificultades experimentales para la determinación de LCB se prefiere emplear la expresión:

$$g' = \frac{(\eta)_B}{(\eta)_L}$$

Donde $(\eta)_B$ es la viscosidad intrínseca de la poliolefina ramificada, $(\eta)_L$ es la viscosidad intrínseca de la poliolefina lineal y g' es el grado de ramificación en función de la viscosidad. El grado de ramificación (g) puede ser graficada en función del peso molecular para obtener la distribución de LCB (LCBD). A partir de esta relación y asumiendo ciertos

criterios acerca de la química del polímero y su conformación, LCBD puede ser graficada en número de ramificaciones cada 1000 átomos de carbono en función del peso molecular.

La gráfica de $\log[\eta]$ vs. $\log M$ se denomina gráfica de la Ley de Viscosidad (Figura 16), de la que se obtiene valiosa información de la estructura de la muestra. La pendiente de la curva corresponde a α y el intercepto se define como K , que son las constantes de Mark-Houwink.

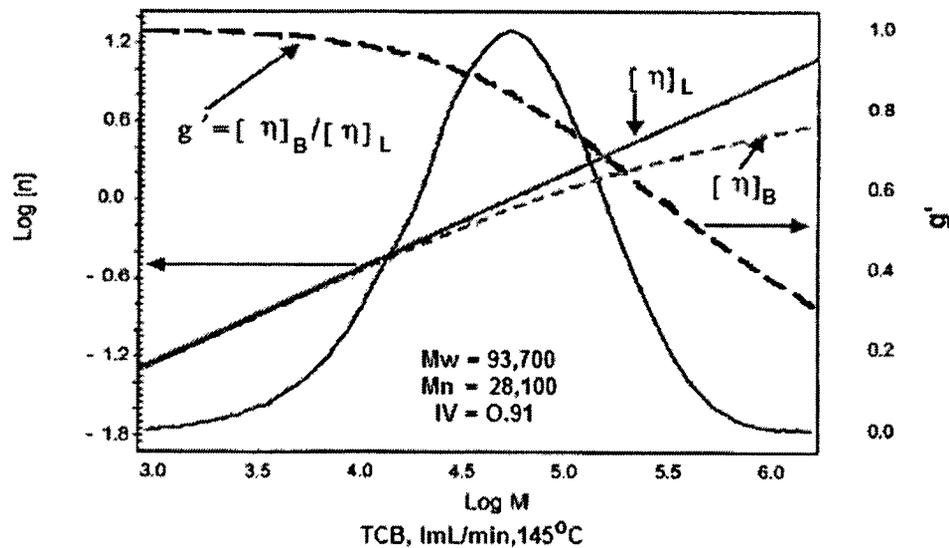


Figura 16. Gráfica de la Ley de Viscosidad y MWD.

Para un polímero lineal, la viscosidad intrínseca se incrementa linealmente con el peso molecular. Para polímeros ramificados, esta relación es no lineal y la desviación de la linealidad es una medida de la cantidad de ramificaciones en el polímero.

El contenido de LCB es calculado aplicando la ecuación de Zimm-Stockmayer. Sin embargo es con el índice de ramificación g y no el índice de ramificación de viscosidad g' , con el que se obtiene el contenido de LCB en polímeros ramificados. Así, estos dos parámetros sólo pueden relacionarse asumiendo que:

$$g' = g^E$$

Donde E representa el factor de drene, que depende de varios factores como el tipo de LCB, de la calidad del disolvente, etc. Desafortunadamente, el valor de E no es constante para toda la distribución de peso molecular a pesar de que su valor teórico está entre 0.5–1.5, ya que se han reportado valores fuera de este rango. Este hecho en práctica causa variaciones dramáticas en el contenido de LCB para la misma resina sólo por la selección del valor de E .

Sin embargo, los resultados obtenidos mediante este procedimiento generalmente arrojan estimaciones que no son necesariamente correctas, debido al criterio de selección de K , ya que esta constante depende de la funcionalidad del punto de ramificación y la frecuencia de las ramificaciones. Además de que este tipo de experimento requiere de la fraccionación de la muestra para su correspondiente estudio¹⁶.

Así, la triple detección puede usarse para determinar las ramificaciones de cadena larga de poliolefinas y distribuciones de peso molecular. El índice de ramificación puede ser utilizado para calcular la frecuencia de ramificación, el número de ramificaciones cada 1000 átomos de carbono, la probabilidad de ramificación y el número de puntos de ramificación por unidad de peso molecular¹⁷. El grado de ramificación puede ser pues cuantificada con la siguiente relación, para el caso de polietileno:

$$\frac{LCB}{1000C} = \frac{n_w}{M}(14,000)$$

Donde n_w es el número promedio en peso de ramificaciones por molécula y 14,000 corresponde al peso molecular de 1000 unidades repetitivas de una molécula de $-(CH_2)-$.

Para diversos polímeros LCB/1000C se determina por medios alternativos, tales como la espectroscopía de ^{13}C NMR. Cabe mencionarse que LCB se ve afectada por el tipo de promedio utilizado para su obtención, mientras que la ecuación M_w da resultados en concordancia con las técnicas alternativas, con M_n resultan valores tres veces más altos que los esperados.

Por otro lado, los valores de NMR siempre sobreestiman los valores de LCB ya que todas las ramificaciones mayores a seis átomos de carbono son contadas como ramificaciones

largas. Por lo que, sólo el peso promedio menor (M_n) para los valores de LCB coinciden con los valores de NMR obtenidos para polietileno¹⁸.

La detección triple es una herramienta poderosa para determinar ramificaciones de cadena larga, sin embargo, los efectos de ramificaciones de cadena corta (SCB) de menos de seis carbonos sobre la viscosidad intrínseca son sutiles y difíciles de medir por tales métodos. Las técnicas de triple detección mencionadas anteriormente no pueden utilizarse para medir la distribución de ramificaciones de cadena corta, por lo que se ha tenido que implementar un método diferente.

4.9. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA CORTA (SCB)

La investigación de la estructura de ramificaciones de cadena corta en polietileno ha ganado importancia en la última década, debido a la creciente importancia de este material en la industria del empaquetado, específicamente el LLDPE el cual presenta excelentes propiedades mecánicas¹⁹. Estas propiedades son el resultado de la estructura molecular de las ramificaciones de cadena corta y su respectiva distribución, las cuales ocasionan diferentes cinéticas de cristalización, lo que constituye un factor importante a considerar para su procesamiento.

El acoplamiento GPC-FTIR para la determinación de ramificaciones de cadena corta en poliolefinas, es sin lugar a duda uno de los métodos más empleados, siendo el ideal para este efecto. Ya que permite un mapeo de la distribución de cadenas cortas en función de la distribución del peso molecular, dando lugar a valores en términos de SCB/1000 átomos de carbono. Se deben obtener las bandas a 2920cm^{-1} en el caso de copolímeros, con menor contenido de metilos y la banda aunque débil a 1370cm^{-1} . Utilizando los cromatogramas derivados de las relaciones entre estas bandas, puede ser determinado el contenido relativo de metilos, que es relativamente consistente en el rango del peso molecular de cada polímero²⁰.

Esta combinación de técnicas permite una rápida determinación de la composición heterogénea y su relación al peso molecular en un solo paso. La combinación brinda información espectral del polímero en función del tiempo de elución de SEC. Estos datos pueden traducirse en una distribución de pesos moleculares y a su vez brindan información acerca de la composición, utilizando los correspondientes estándares. GPC se acopla al FTIR en modo de flujo continuo. El flujo de la celda, se dirige directamente al banco óptico del espectrofotómetro reduciendo la amplitud de la banda²¹, resultando espectros como el de la Figura 17.

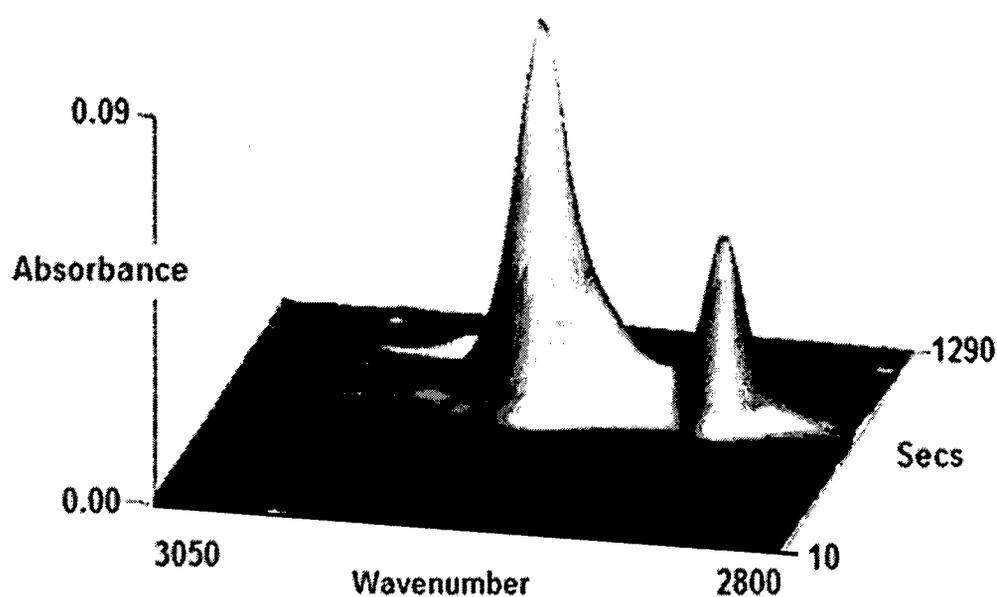


Figura 17. Espectro resultante del acoplamiento SEC-FTIR para la cuantificación de ramificaciones.

Los espectrofotómetros de absorbancia son preferibles a los refractómetros diferenciales, por su baja sensibilidad a fluctuaciones de temperatura. Son particularmente útiles en el análisis de copolímeros y mezcla de polímeros además de aditivos de polímeros, también determina cambios conformacionales en los polímeros, como es el caso de la caracterización de ramificaciones de cadena corta en polietilenos²².

El ensamble de la celda puede operar a temperatura ambiente o ser controlada hasta una temperatura de 175°C. El principio de operación que rige a esta técnica se basa en la separación de componentes de acuerdo a su masa molecular como el primer paso de la

técnica. Las fracciones de la muestra que se encuentran dentro de la columna de GPC una vez que se han secado, son automáticamente depositadas en un disco de germanio. Cuando el análisis se realiza por FTIR, las fracciones representan de una manera completa la distribución de masa molar de la muestra, basándose en el análisis del contenido promedio de grupos funcionales en función de su volumen hidrodinámico.

Los datos obtenidos son una exacta representación de un análisis por GPC a lo que se denomina representación Gram-Schmidt de la separación²³. Esta puede definirse como la representación gráfica de una serie de datos, que muestra como la respuesta relativa de infrarrojo cambió durante el experimento. Es decir, esta representación es la absorción total de infrarrojo en función de tiempo, donde el tiempo en el eje de las equis puede correlacionarse a la masa molar de la muestra vía la curva de calibración del GPC. Con el uso de software es posible observar la señal de infrarrojo del grupo funcional en cualquier punto de la representación de Gram-Schmidt. Este cromatograma tiene la misma resolución que podría obtenerse de un detector UV. Una vez que ha finalizado la corrida cromatográfica, se puede obtener el espectro infrarrojo de un pico seleccionado, por lo que se logran cromatogramas de cualquier banda específica de IR ó de una relación de bandas de IR (Figura 18).

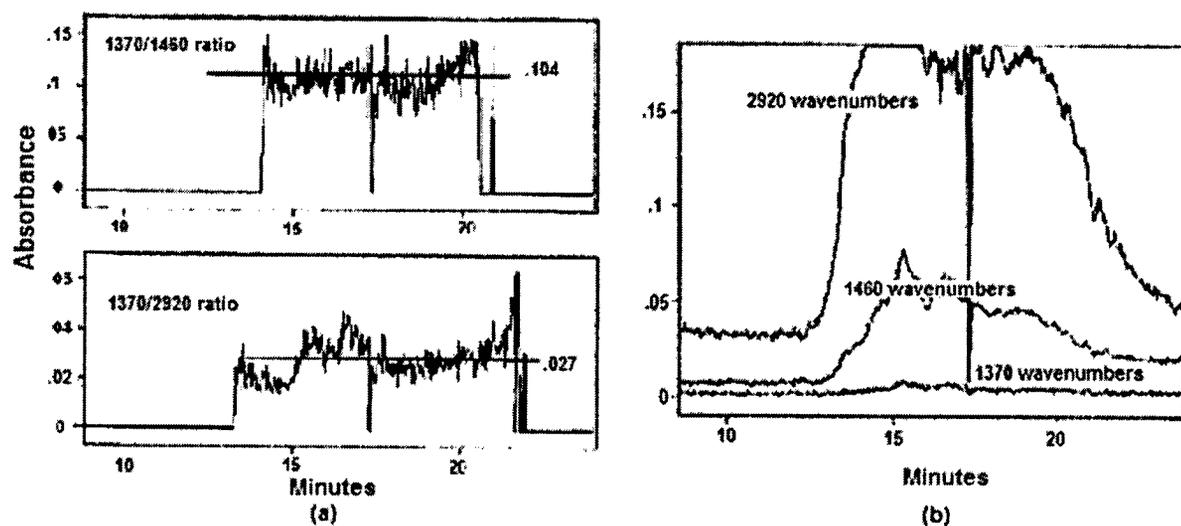


Figura 18. Cromatogramas de (a) banda para PE-buteno y (b) de relación de bandas para PE-buteno.

En esta figura se muestra como el IR es capaz de cuantificar SCB una vez obtenido el espectro para un polímero determinado, en base a la relación de la intensidad de banda de cada número de onda de la Tabla 2, que corresponde al grupo funcional de interés, en este caso grupos metilo (a). Posteriormente, usando los cromatogramas derivados de esta relación de bandas, se puede determinar el contenido relativo de metilos, que puede traducirse en SCB, en un rango de peso molecular (b), por ejemplo una relación entre las bandas $1370/2920 = 0.027$, implica un muy bajo contenido de metilos y por lo tanto, un bajo grado de ramificación. Esta información es relativamente consistente a lo largo del peso molecular de PE-buteno.

Tabla 2. Bandas para monitorear el contenido de metilos

<i>Centro de la banda (cm⁻¹)</i>	Asignación
2960	Estiramiento metilo
2920	Estiramiento CH ₂
1460	Flexión CH ₂
1370	Flexión metilo

El software y el análisis mediante múltiple detección permiten cálculos interactivos del peso molecular, viscosidad intrínseca y radio de giro en función del volumen de elución, de la cual es posible derivar los parámetros de ramificación ya sea matemática o gráficamente¹⁷.

El número de grupos metilo contenidos en el polímero, pueden medirse al analizar las frecuencias de estiramiento C-H en el espectro infrarrojo (3000-2700cm⁻¹). La respuesta de FTIR es calibrada analizando un número de estándares que contienen una cantidad conocida de SCB que han sido caracterizados previamente por ¹³C NMR.

5. ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO.

Con el creciente uso de polietileno en manufactura y en investigación, existe la necesidad de implementar métodos más confiables para medir la efectividad de las reacciones de polimerización. Esto incluye la caracterización de pesos moleculares y la determinación de las ramificaciones de cadena larga (LCB) además de las características de tamaño molecular.

Las ramificaciones de cadena larga tienen un efecto dramático en las propiedades reológicas²⁴ y físicas de los materiales tales como viscosidad y propiedades de flujo, además de la cristalinidad y el punto de fusión. Este último ha sido ampliamente estudiado por Zhicheng Xiao et al²⁵ indicando en su trabajo el efecto de las ramificaciones sobre el proceso de cristalización, concluyendo que las ramificaciones de cadena corta afectan la formación de cristales y por lo tanto provocan una disminución en los puntos de fusión y cristalización en estos materiales.

En el polietileno de baja densidad (LDPE) se encuentran presentes estructuras ramificadas largas y cortas. El número y la longitud de estas cadenas laterales y por lo tanto la densidad de ramificaciones varía en base a la molécula y a su distribución de masa molecular.

Con el objetivo de mejorar los métodos de caracterización se han analizado muestras de LDPE donde la presencia de ramificaciones de cadena larga tiene que ser considerada. A pesar de que existe una correlación muy cercana entre los valores obtenidos comparados con los reportes anteriores, todavía se carece de información detallada acerca de la estructura compleja de las ramificaciones debido a dificultades analíticas.

En la Tabla 3, se comparan las técnicas para la cuantificación de ramificaciones. A partir de la cromatografía de permeación en gel se puede estimar el contenido de ramificaciones en polímeros de manera rutinaria. De igual forma, la espectroscopia ¹³C NMR, ha sido empleada para este propósito, mediante la detección de la frecuencia de desplazamientos de átomos de carbono en los puntos de ramificación.

Tabla 3. Comparación de las Diferentes Técnicas de Caracterización empleadas para la Cuantificación de Ramificaciones.

Técnica	<i>Efectivos en la determinación</i>	
	LCB	SCB
<i>GPC</i>		
<i>Indice de Refracción</i>	No	No
<i>Viscosímetro</i>	Si	No
<i>Dispersión de Luz</i>	Si	No
<i>FTIR</i>	No	Si
<i>¹³C NMR</i>	Posible	Si
<i>TREF</i>	No	Si

5.1. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA LARGA (LCB) EN POLIETILENO.

Generalmente se consideran las siguientes técnicas para la determinación de ramificaciones de cadena larga: detección triple mediante GPC (RID, VD y LSD) y NMR. A partir de NMR se puede determinar el promedio de LCB para polietileno, mientras que la triple detección brinda además información de la distribución de peso molecular. Cada una de ellas tiene sus propios criterios de funcionamiento y ventajas, que a continuación son mencionados.

Utilizando el acoplamiento SEC-MALS, que combina la cromatografía de exclusión por tamaño con la detección de dispersión de luz multiángulo, se obtiene la cantidad de LCB en resinas de Polietileno midiendo simultáneamente M y Radio de giro (Rg) en cada sección del cromatograma. Rg de un polímero ramificado es menor al de un polímero lineal con el mismo peso molecular como puede apreciarse en la Figura 19.

En la aplicación de técnicas instrumentales es necesario estimar el límite de detección, este caso no es la excepción. Para estimar el límite de detección de LCB por el método SEC-MALS se puede emplear una gráfica de peso molecular contra radio de giro.

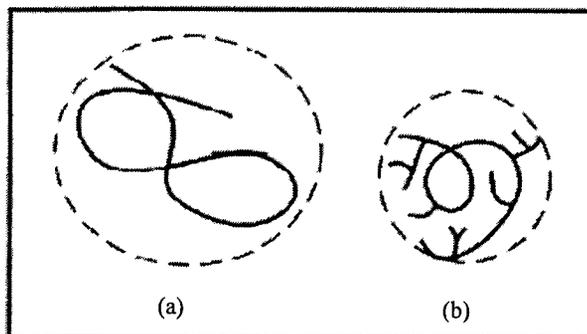


Figura 19. Comparación del radio de giro de (a) un polímero lineal y (b) un polímero ramificado, ambos con el mismo peso molecular.

En práctica, las muestras estrictamente lineares de polietileno (PE) raramente existen. El polietileno preparado mediante polimerización aniónica de butadieno seguido de hidrogenación, aunque es posible que no contenga LCB, contiene algunas cadenas laterales de etilo.

Por otro lado, el análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear (^{13}C NMR) puede ser usado simultáneamente con las caracterizaciones de SEC con el fin de estimar K para diferentes polímeros si se asume que K es uniforme para toda la distribución de peso molecular²⁶.

Mirabella y Wild²⁷, en investigaciones paralelas recopilaron información de resinas de PE estándar y comercial presentados en la Tabla 3. Existe en general una buena concordancia entre los datos observados y los datos certificados.

Tabla 3. Datos de MWD y LCB para resinas de LDPE y HDPE.

Sample	MI	Density	Observed Values $\times 10^{-3}$								Certificate Values $\times 10^{-3}$					
			\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_v	\bar{M}_{v+1}	D	$[\eta]^a$	LCB/1000C	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	D	$[\eta]^b$	LCB/1000C
NBS 1476 HDPE	2.07	0.978	17.3	52.4	58.3	122	204	3.4	1.01	0.4	18.3	53.1	138	2.9	1.01	0
NBS 1476 LDPE	1.19	0.931	28.2	79.8	101	248	420	3.6	0.91	1.3	23.7	102	—	4.3	0.90	1.2
Standard ^c	—	—	34.0	91.6	127	360	711	3.7	0.86	1.8	—	110	—	—	—	1.6
Standard ^c	—	—	21.2	90.1	123	346	631	5.1	0.89	1.6	—	83.9	—	—	—	1.7
Standard ^c	—	—	26.0	107	149	479	891	5.9	0.84	2.7	—	143	—	—	—	3.1
Standard ^c	—	—	19.7	124	187	683	1236	9.5	0.87	3.2	—	202	—	—	—	2.5
Standard ^c	—	—	14.1	122	190	794	1441	13.4	0.92	2.4	—	243	—	—	—	4.5
NPE353	2.0	0.923	28.5	120	162	473	845	5.7	0.83	3.3	—	—	—	—	—	—
NPE940	0.25	0.918	34.6	181	273	855	1434	7.9	1.06	2.6	—	—	—	—	—	—
USI 1016	3.8	0.923	26.9	140	275	1370	2450	10.2	0.93	2.0	—	—	—	—	—	—
USI 5602A	0.25	0.955	20.6	103	128	467	898	6.2	1.55	0.3	—	—	—	—	—	—
USI 6009	0.79	0.960	11.0	91.1	116	490	1043	10.5	1.43	0.3	—	—	—	—	—	—

^a In TCB at 140 °C from on-line Viscotek detector.

^b In TCB at 130 °C.

American Polymer Standards Corp.

Los datos obtenidos coinciden con los valores anteriormente obtenidos para polietileno de baja densidad (LDPE) y de alta densidad (HDPE), es decir, las resinas comerciales de LDPE típicamente exhiben de 2 a 5 LCB y las resinas de HDPE LCB <1. Para resinas de HDPE los valores de LCB/1000C de varias decenas pueden ser originadas por la presencia de ramificaciones de cadena corta, ya que se asume un valor de LCB igual a cero en HDPE. Sin embargo valores bajos de LCB pueden ser reales.

Shroff y Mavridis²⁸ identificaron y caracterizaron niveles bajos de LCB en Polietilenos fundamentalmente lineales mediante dos técnicas. Una de ellas es NMR, que detecta LCB en homopolímero de PE (polietileno lineal) en el rango de 0.2-3 ramificaciones por 1000 átomos de carbono. Otro método que emplearon es el uso de una medición reológica en combinación con una medición en solución diluida por GPC o viscosidad intrínseca. NMR es un método directo de la medida de LCB, pero no proporciona información de la longitud de la ramificación y otras limitantes relacionadas con la interferencia de SCB.

La reología es un método sensible pero indirecto en la cuantificación de LCB, remarcando el fuerte efecto que tienen las LCB (más grande que metilo) o la movilidad translacional de las cadenas de polímero, así como la viscosidad. Los autores se enfocaron en proporcionar una evaluación de los dos métodos de determinación de LCB, empleando una serie de polietilenos lineales bien caracterizados. NMR mostró que trabaja satisfactoriamente en la caracterización de LCB de polietilenos de metalocenos, pero no es tan confiable para otros casos, incluso en aquellos polietilenos lineales donde LCB se introdujo deliberadamente vía modificación de peróxido. El índice basado en reología de la caracterización de LCB resultó ser preferida, debido a su robustez y aplicabilidad en general en todos los casos examinados.

Yau y Gillespie²⁹, para un análisis profundo de la microestructura de poliolefinas acoplaron GPC (detectores múltiples viscosimétrico y dispersor de luz) con TREF. La configuración de este híbrido se describe en la Figura 20.

Hybrid 3D-GPC/TREF

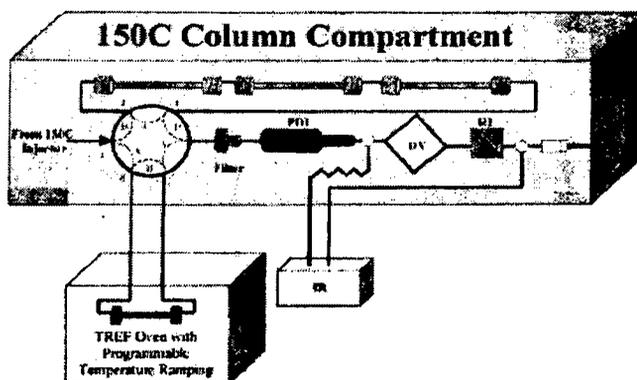


Figura 20. Configuración del sistema 3D-TREF

La sinergia entre ambos instrumentos permite el desarrollo de un método para determinar: (1) distribución de LCB a largo de la MWD determinado por GPC, (2) mejor precisión de los Mz y pesos moleculares promedios de orden más alto determinados por GPC se complementan mejor con los resultados obtenidos por reología, (3) la distribución de SCB a lo largo de la MWD por TREF. Un ejemplo claro de como se complementan TREF y GPC se representa en la Figura 21. Estos resultados pueden brindar más información que el uso del MFI y densidad, durante el desarrollo de nuevos productos y en productos finales con defectos. Además del estudio de SCB, también determina la distribución de composición de comonomero en poliolefinas, con la obtención de gráficas de microestructura del polímero de las que se pueden deducir diferencias estructurales sutiles en las muestras de polímero.

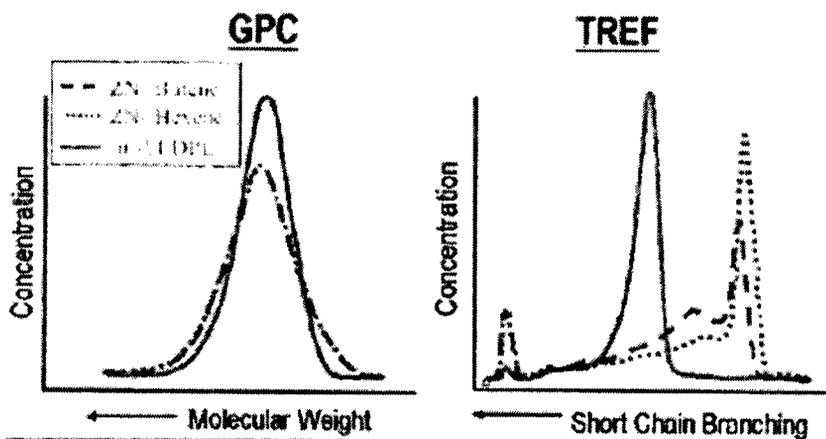


Figura 21. Comparación entre GPC y TREF para diferentes tipos de LLDPE

Patricia Cotts et al²⁴, sintetizaron polietilenos empleando como catalizador α -diimina de paladio bajo condiciones de variación en la presión del etileno y fueron posteriormente estudiados por ^{13}C NMR, dispersión de luz y viscosimetría, con el objetivo de monitorear los cambios que se originan en la topología del polietileno. Los catalizadores mencionados se conocen por producir polietilenos ramificados en ausencia de comonómeros de α -olefinas.

Los polímeros son altamente ramificados y completamente amorfos y por lo tanto solubles en disolventes orgánicos comunes a temperatura ambiente. Las determinaciones por dispersión de luz del radio de giro (Rg) y peso molecular (M) de las fracciones eluyentes de GPC, demostraron que, a un M dado, Rg disminuía a medida que la presión del etileno decrecía, disminuyendo también la viscosidad intrínseca $[\eta]$. El cambio en Rg a una M constante resulta por el cambio en la topología de ramificación para los polímeros sintetizados a presiones variables de etileno. Mientras que, las ramificaciones totales (metilos/1000CH₂) y la distribución de ramificaciones cortas (etil, propil, butil, etc), determinadas por NMR permanecieron prácticamente sin cambio. El espectro de una de las muestras de polietileno que muestran una amplia gama de estructuras ramificadas determinadas mediante ^{13}C NMR se muestra en la Figura 22. En este espectro se lograron identificar ramificaciones de cadena corta para el metilo hasta amilo, incluso para ramificaciones de hexilo y mas largas.

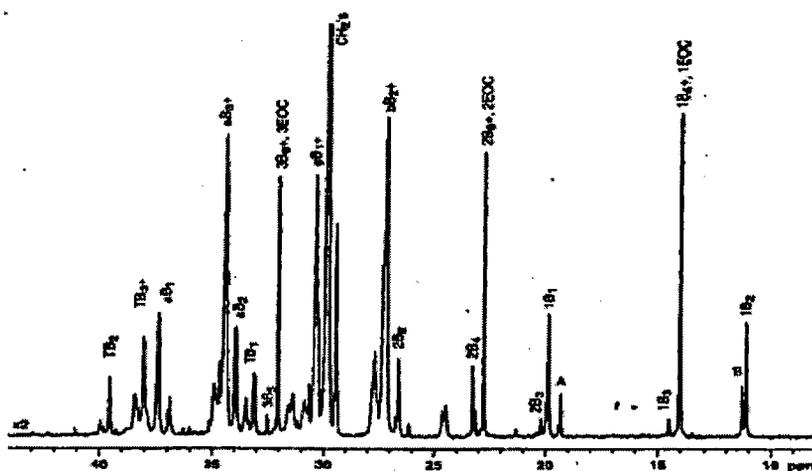


Figura 22. Espectro de ^{13}C NMR a 400 MHz de un polietileno con alto contenido de SCB.

A partir de las intensidades de los picos en este espectro se puede determinar la cantidad de estas ramificaciones en 1000CH₂. Un hallazgo importante en este trabajo fue la

identificación de resonancias, que no habían sido observadas previamente, determinando que pertenecían a dos grupos de una ramificación sec-butilo, siendo la ramificación a su vez contenida en una ramificación, más pequeña posible. Estas observaciones indican que los cambios en la topología de las ramificaciones varían con la presión durante la polimerización. La topología del polímero cambia de predominantemente lineal con muchas ramificaciones de cadena corta a presiones altas de etileno, a densamente ramificado, y una estructura tipo globular arborescente (estructuras muy compactas) a muy bajas presiones de etileno.

Klimke et al³⁰, también determinaron cuantitativamente las ramificaciones en poliolefinas en el estado fundido por NMR, con particular atención a la sensibilidad por unidad de tiempo. La optimización del método de NMR en estado fundido mostró ser eficiente para caracterizar la incorporación de comonomero en copolímero de polietileno y polipropileno isotáctico. Concentraciones de LCB de hasta 8 ramificaciones por 100,000 CH₂ pueden ser cuantificadas para un polietileno “lineal” comercial en un término de 13 horas. La importancia en la cuantificación de LCB, que generalmente son mas largas que el Me (peso molecular enmarañado) es por que su presencia afecta la procesabilidad del polímero. Se sabe que las LCB tienen influencia de la viscosidad a corte cero a concentraciones de 2 LCB por 100,000 CH₂, este rango de detección habla del avance que se ha logrado en esta materia y para esquematizarlo, se presenta la Figura 23.

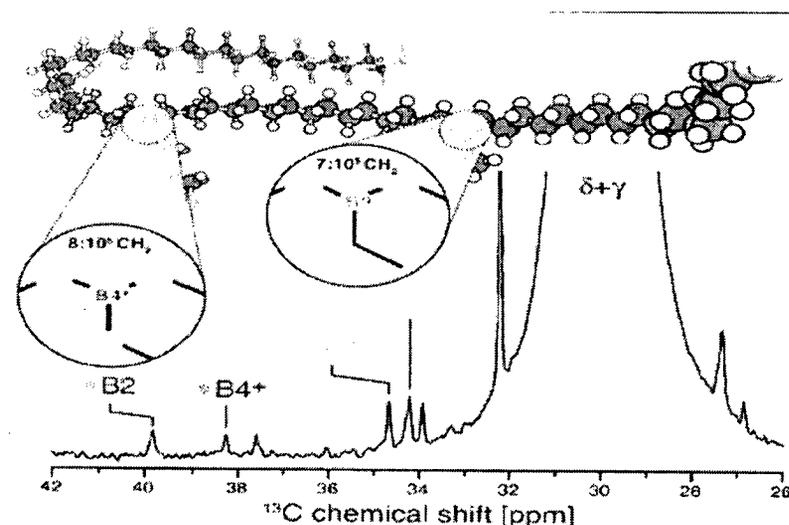


Figura 23. Espectro ¹³C NMR en estado fundido de PE

En ella se muestra la alta sensibilidad de un método optimizado de NMR en estado fundido para la cuantificación de ramificaciones en una muestra de polietileno lineal industrial, siendo esta una de sus más grandes ventajas y su tiempo prolongado de análisis una limitante. Detectando tres formas de ramificación denotadas por B2, B4 y B5⁺, que fueron cuantificadas de acuerdo a su desplazamiento químico y que corresponden a ramificaciones de etilo, butilo o más largas respectivamente.

5.2. CARACTERIZACIÓN DE RAMIFICACIONES DE CADENA CORTA (SCB) EN POLIETILENO.

La caracterización de ramificaciones de cadena corta de poliolefinas empleando la técnica de GPC no está tan bien establecida como la técnica para la cuantificación de ramificaciones de cadena larga y es hasta recientemente que técnicas de análisis confiables están disponibles que pueden incrementar la cantidad de información disponible y de manera comprensible. El perfil de ramificaciones de cadena corta a lo largo de la distribución del peso molecular (MWD) conforma el soporte crítico para la caracterización de las poliolefinas. Mientras que el ensanchamiento de MWD es clave para mejorar la procesabilidad, construir la distribución de SCB en base a MWD es la esencia en la mejora del desempeño del producto.

Dhenin y Rose³¹, desarrollaron un sistema para medir específicamente las ramificaciones de cadena corta en polietileno empleando el GPC acoplado al FTIR. Compararon los resultados obtenidos con otras técnicas para resaltar la confiabilidad de la técnica y algunas de sus limitaciones. Con esta investigación confirmaron la utilidad de este acoplamiento para la determinación de SCB, consideradas como variación en el contenido de comonomero con respecto al peso molecular. El polietileno analizado podría tener un contenido de SCB de hasta 2/1000C que es considerado un límite de detección mínimo aceptable.

En la Figura 24, se aprecia claramente, que esta muestra de polietileno tiene las SCB concentradas en la en la región de alto peso molecular de la distribución donde alcanza un valor de aproximadamente 4 etilos/1000C. La concentración disminuye de manera constante a medida que el peso molecular disminuye, alcanzado un valor de cero.

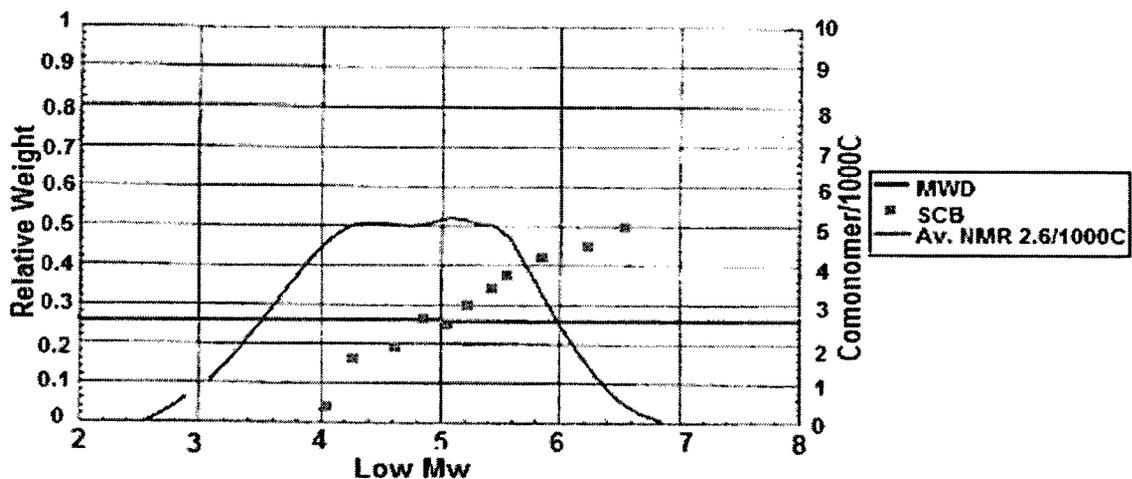


Figura 24. Distribución de peso molecular de una muestra de PE y su contenido de SCB en función del peso molecular.

El contenido promedio de SCB para el polímero de PE obtenido por SEC-FTIR es de 3/1000C y comparándolo con el valor obtenido de NMR (2.6/1000C), la diferencia es mínima. La forma de la distribución de peso molecular que presenta dos picos, sugiere que este material se trata de una mezcla de polímeros, un homopolímero de bajo peso molecular y un copolímero de alto peso molecular.

Estos resultados fueron obtenidos gracias a la optimización del detector, el cual elimina la mayor cantidad de interferencia de ruido, mediante la selección del detector IR más sensible y al lograr una alta concentración de polietileno en el flujo de la celda. La descripción de la técnica puede encontrarse en el Apéndice I.

Saunders et al³², utilizaron el equipo PL-GPC 220 diseñado para ser acoplado a un FTIR externo por el acceso a un puerto fijo al lado del horno de la columna. Las altas temperaturas requeridas para el análisis de poliolefinas se pueden mantener en todo el sistema con una línea de transferencia de calor y una celda de espectrómetro. En este caso el

FTIR es empleado para cuantificar SCB mediante el monitoreo de las bandas correspondientes al contenido de metilos, gracias a la medición de los diferentes tipos de ambientes de carbono en la muestra de la poliolefina. Un polietileno lineal contiene grupos terminales $-\text{CH}_3$ (grupos metilo al final de las cadenas) y $-\text{CH}_2-$ que constituyen la cadena principal del polímero. Las ramificaciones de cadena corta resultarán de la presencia de grupos $>\text{CH}-$ (puntos de ramificación) y por último grupos $-\text{CH}_3$ al final de estas ramificaciones.

DesLauries, Rohlfing y Hseih³³ describen un método rápido para el análisis de la distribución de SCB por SEC-FTIR, con el uso de MWD y demuestran su aplicación en copolímero de etileno. Los cromatogramas son generados usando la raíz cuadrada de la absorbancia sobre la región espectral de $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, en este caso FTIR funciona como un detector de concentración. El espectro de cada una de las fracciones en función del tiempo del cromatograma son posteriormente analizadas para determinar el grado de ramificación de comonomeros mediante el empleo de técnicas quimométricas. Por lo tanto, se puede estimar el error en el contenido de SCB reportado para cada una de estas rebanadas. Uno de los hallazgos en este trabajo, apoyado en modelos quimométricos, fue la construcción de perfiles de SCB versus MWD con tal precisión que incluso resulta posible identificar tendencias del catalizador empleado en el proceso de polimerización y cambios químicos en LDPE y/o HDPE. Este modelo cuantifica con precisión los niveles de ramificación en poliolefinas incluso en muestras con relativamente bajo contenido de SCB ($<10\text{SCB}/\text{carbonos totales}$) y tipos de mezcla de ramificaciones. Los niveles de ramificación en el eluyente proveniente de SEC son medidos mientras se encuentra en una celda de flujo a alta temperatura. Estas mediciones se llevan a cabo en triclorobenceno como fase móvil y dependen de las bandas de estiramiento encontradas en la región mencionada anteriormente ($3000\text{-}2700\text{cm}^{-1}$) y la técnica empleada se encuentra en el Apéndice II.

Las posiciones de los picos fundamentales para muestras de polietileno varían de acuerdo al tipo de ramificaciones. En la Tabla 4 se muestran algunos de los picos de vibraciones máximas para 1-olefina de etileno y homopolímero estándar y comercial originadas del análisis FTIR.

Tabla 4. Vibraciones fundamentales para muestras de PE y 1-olefinas.

Sample	Me/1000 TC	CH ₂ ν_1 (cm ⁻¹)	CH ₂ ν_2 (cm ⁻¹)	CH ₃ ν_1 (cm ⁻¹) ^a	CH ₃ ν_2 (cm ⁻¹)
HMW PE	0	—	2927	—	2855
Octadecane	71	2960	2928	2874	2855
E/B	68	2964	2928	2876	2855
PB ^b	250	2963	2931 (s), 2918	2876	2856
PB + PE ^b	70	2964	2928	2876	2856
F/H	69	2960	2928	2874	2855
PH	167	2959	2929	2874	2855
PH + PE ^b	70	2960	2928	2874	2855

^a Two peaks detected in CH₃ ν_1 region. One peak may be due to CH₃ alpha to CH₂.

^b Digitally added spectra, ethylene 1-olefin plus HMW PE (see Section 2)

Por su parte, Sworen et al³⁴ realizaron una investigación estructural en copolímeros de etileno/1-buteno, cuyo método de síntesis fue polimerización por pasos. La metodología de síntesis necesaria para generar 4 modelos de copolímeros es descrita; se caracterizaron desde la estructura primaria hasta el nivel más complejo. Los copolímeros poseen una ramificación etil cada 9o, 15o y 21o átomo de carbono a lo largo de la cadena principal del polietileno lineal. Puntos de fusión y calor de fusión disminuye con el incremento en la frecuencia de ramificaciones. DSC y Espectroscopía Infrarroja muestran estructuras altamente cristalinas que favorece la inclusión de ramificaciones etilo. Paralelamente, los copolímeros EB contienen altas concentraciones de defectos independientes de la frecuencia de ramificación. Estos modelos de copolímeros son comparados con copolímeros de arreglo aleatorio producidos usando la tradicional química de polimerización en cadena y copolímeros ADMET (Polimerización Metastásica de dienos acíclicos) previamente sintetizados. El objetivo del uso de NMR fue establecer la estructura primaria del polímero, lo que reveló los desplazamientos químicos exactos de cada punto de ramificación y los subsecuentes carbonos. Con la aplicación de técnicas de GPC y detección múltiple (RID, VD y LALLS) se realizó la determinación de pesos moleculares y su respectiva distribución. Su meta fue modelar los materiales de PE, para establecer la relación entre el efecto exacto que el contenido de SCB y su identidad tienen sobre las propiedades micro y macromolecular.

Vries et al³⁵ estudiaron la polimerización de coordinación de etileno con un catalizador de paladio usando dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) como un medio de reacción a diferentes temperaturas, presiones y concentraciones de etileno. Adicionalmente, la polimerización fue realizada en diclorometano como una referencia. Los polímeros son

analizados con SEC, DSC y NMR (^1H y ^{13}C). Las polymerizaciones en scCO_2 y diclorometano resultan en polímeros amorfos altamente ramificados de alto peso molecular y distribuciones de peso molecular angostas. Aunque la polymerización en scCO_2 es una polymerización de precipitación, los resultados obtenidos son similares para la polymerización en diclorometano la cual es una polymerización en solución. Por lo tanto, los polímeros producidos en scCO_2 muestran un grado más alto de SCB. En el rango investigado de temperatura y concentración de etileno, estas tienen un efecto sobre el peso molecular del polímero, pero no sobre las SCB de los polímeros. Se demuestra por la presencia de picos en el rango de 0.76 a 0.94ppm del espectro, que los polímeros obtenidos presentan una grande cantidad de grupos CH_3 , indicativo de un polímero altamente ramificado. Los análisis de NMR de los polietilenos dan un fuerte indicio de una nueva estructura de ramificación en ramificación, la cual no había sido asignada antes.

Recientemente, Yu et al³⁶, encontraron interesantes efectos de SCB en la región correspondiente a bajo peso molecular de la distribución en resinas de polietileno para película. Se determinaron las características moleculares de las fracciones solubles a temperatura ambiente (solubles a RT) a resinas de polietileno de baja densidad sintetizadas por diferentes vías, para ello recurrieron a SEC-FTIR (PL210 de Polymer Laboratories) y NMR (Varian Unity modelo Inova 500). Los componentes de alto peso molecular de los solubles a RT (temperatura ambiente) exhibían un alto grado de ramificación con perfiles uniformes de ramificaciones de cadena corta. Cuando consideraron las terminaciones de cadena equivalentes a SCB, la distribución de la suma de SCB en la gráfica y terminaciones de cadena a lo largo de MWD fue prácticamente plana. Esto sugirió que lo que provocaba que estas cadenas estuvieran aún disueltas a RT, era la longitud de secuencias de metileno intactas en la cadena principal; estas eran muy cortas para formar lamelas con una temperatura de fusión superior a la de RT, independientemente del peso molecular del polímero.

En la Figura 25, se muestran los perfiles de MWD y SCB correspondientes a un polímero de PE al que se le analizaron fracciones solubles a RT, para esta muestra la distribución resultó ser bimodal, con un pico bien formado a bajo peso molecular y otro con

una MWD relativamente ancha. Las muestras indican una variación en estas fracciones solubles de lote a lote. Los perfiles de SCBD, indican que a bajo peso molecular existe un nivel bajo de SCB, sin embargo este se incrementa rápidamente cuando el peso molecular lo hace, manteniendo un máximo nivelado a alto peso molecular.

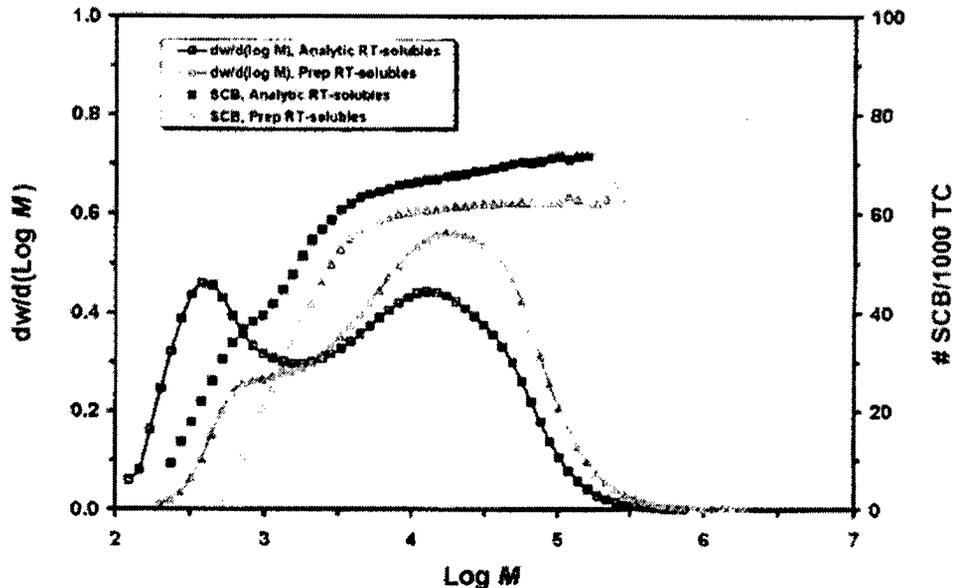


Figura 25. Perfiles de SCB y MWD de las fracciones solubles a RT para un polímero de PE.

Con NMR, se logró deducir que los componentes solubles a RT consistían en distribuciones SCB con secuencia extremadamente aleatoria, cuya fracción corresponde a los agregados de comonomero en las cadenas de polímero de dichos solubles y que es mucho más baja que la predicha por el análisis estadístico de Bernoulli. Esto indicaba que la probabilidad de agregar un comonomero a una cadena de comonomero terminal en propagación era mucho menor que la probabilidad de agregar un comonomero a una cadena con etileno terminal, presumiblemente debido a efectos estéricos no favorables.

Más aún, contrario a lo que normalmente se cree (que dichos solubles a TR son principalmente polímeros de muy bajo peso molecular), se encontraron altas concentraciones de componentes de alto peso molecular, con peso molecular de hasta 1,000,000g/mol. Esto, debido a que la cadena del polímero no debe ser cristizable por la irregularidad de la cadena o por que son cristizables por debajo de TR. Concluyendo que, la proporción de solubles a RT en las resinas para película a pesar de tener densidad e índice de flujo similares, muestran diferencias dramáticas y por lo tanto pueden afectar el proceso de transformación.

Klimke et al.³⁰, hicieron uso de las técnicas de GPC, reología y DSC para la determinación de ramificaciones de cadena corta, aunque sólo pudieron obtener información cualitativa de ellas. Alternativamente, comparan técnicas de ^{13}C RMN para incrementar la sensibilidad del equipo en la detección de ramificaciones en polietileno bajo tres diferentes estados del material: soluble, sólido y fundido a diferentes temperaturas para obtener la información cuantitativa necesaria y eliminar las desventajas inherentes a cada método. Encontraron que la optimización de NMR en estado fundido, fue el método que mostró mayor eficiencia en la cuantificación de incorporación de comonomero a polietileno en cortos periodos de tiempo (hasta 44min.). Señalan que las SCB generan defectos estructurales durante la cristalización y por lo tanto, afectan considerablemente las velocidades de cristalización, la cristalinidad final, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea y otras propiedades mecánicas. Los polímeros en estudio fueron PE y PP con MWD estrecha determinada por GPC.

La cuantificación de ramificaciones se logró con la integración de desacoplamiento de protón del espectro de ^{13}C NMR. La relación entre las integrales asociadas al sitio de ramificación y a las de los sitios en masa de CH_2 permitió la determinación del grado de ramificación de manera directa. Estos últimos sitios fueron utilizados como referencia interna para la cuantificación ya que dominaban el espectro.

Wang et al.³⁷ estudiaron de manera sistemática la microestructura de un polietileno sintetizado por metallocenos (mPE1) con un contenido de ramificación etílica de 10.4 % mol. El comportamiento de cristalización y fusión son analizados empleando DSC. Una amplia distribución de cristales perfectos revelada por la endoterma de fusión representada por una línea constante a lo largo del eje x, es observada debido a una población densa y homogénea de SCB. Basada en el método de fraccionación por DSC, la longitud de la secuencia de etileno cristalizable es estimada que es insuficientemente larga para desarrollar un pliegue como normalmente se observa en los cristales lamelares, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por la técnica de TREF. Así, se esperan características de cristales como micelas deformadas de este mPE1 particular, debido a los altos niveles de contenido de comonomero buteno. Cuando las muestras son cristalizadas por un tiempo prolongado, el

engrosamiento de cristales menos perfectos toma lugar pero los cristales con más perfección permanecen intactos.

Se empleó la técnica de TREF, debido a que es la técnica más conveniente para caracterizar las ramificaciones sin causar interacciones intermoleculares. Basándose en la relación solubilidad-temperatura, las moléculas con mayor contenido de SCB eluyen primero a bajas temperaturas, mientras que aquellas con un menor contenido eluyen a temperaturas más altas. Cada temperatura de elución se asocia a cadenas de polímero con un grado específico de SCB.

En la Figura 26, se muestran los perfiles bimodales de TREF para mPE1, la relación entre el grado de ramificación y la temperatura de elución es relevante para las características moleculares y las condiciones de TREF. Para obtener el contenido de SCB se obtiene una relación entre la temperatura de elución (T_d) con respecto al peso de la fracción, esto permite obtener el número de ramificaciones por 1000 átomos de carbono, para corroborar los valores obtenidos se recurrió a la técnica de ^{13}C NMR, lo que reveló concordancia entre los resultados de ambas técnicas.

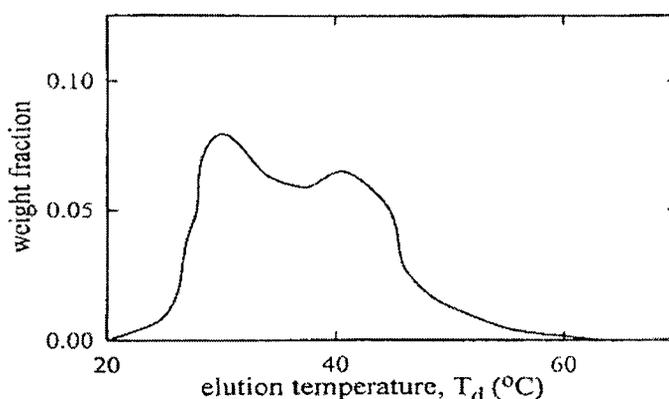


Figura 26. Resultados de TREF para una muestra de mPE1.

Patricia Cotts³⁸, corroboró los hallazgos encontrados anteriormente sintetizando polietileno con un alto control en la estructura de las ramificaciones empleando paladio como catalizador. Sus observaciones se enfocaron al tipo de estructuras formadas bajo condiciones

de baja presión de etileno, concluyendo en esta ocasión que las estructuras formadas eran de tipo dendrítico con mínimo enmarañamiento. Los cromatogramas de dispersión de luz y del índice de refracción mostraron diferencias significativas para las muestras de polietileno que pueden apreciarse en la Figura 27.

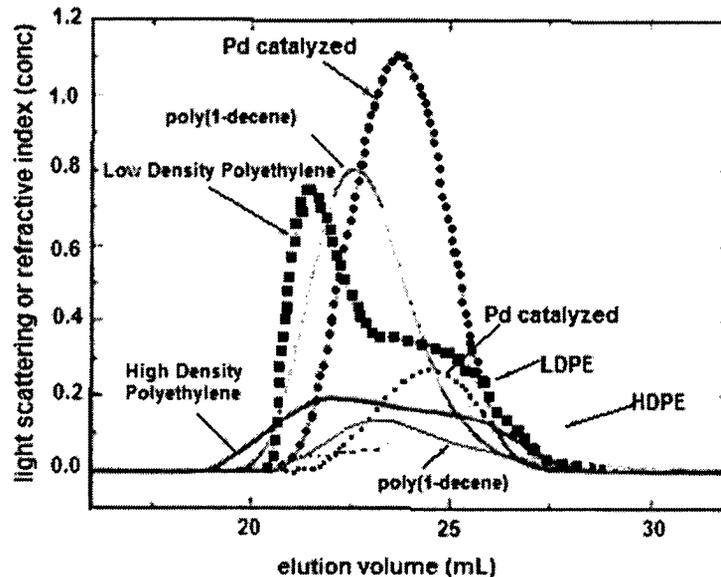


Figura 27. Cromatogramas de cuatro estructuras ramificadas diferentes.

El HDPE con pocas o sin ramificaciones, exhibe un tamaño mayor en solución que cualquiera de los otros PE, que son altamente ramificados. Por lo tanto, eluye mucho más pronto y una intensidad de dispersión menor a un tiempo de elución y concentración semejante. También se aprecia que los polímeros catalizados con paladio exhiben una cantidad muy alta de ramificaciones cortas de hasta 120/1000C, el grado de ramificación (g) permanece constante durante casi toda la distribución. Incluso para ramificaciones cortas originadas de la adición de 1-olefinas, g refleja cambios persistentes en longitud además de su contribución a M .

Posteriormente, Kasi y Coughling³⁹ reafirmaron a la técnica de ^{13}C NMR como uno de los métodos más importantes para la caracterización de SCB de polietileno de baja densidad, en muchas ocasiones es empleada como primera opción para esta cuantificación, en otras es utilizada como un medio para establecer el tipo de ramificaciones formadas.

Estudiaron muestras de polietileno sintetizados a partir de catalizadores macroligados (entiéndase como macroligados a complejos de arioxiciclopentadienil resultantes de la reacción entre complejos de titanio con poliestireno-r-4-hidroxiestireno).

Estos catalizadores macroligados tienen baja solubilidad en tolueno, indicativo del entrecruzamiento químico. El análisis elemental y ^{13}C NMR conformaron la presencia de componentes mono- y bis(arioloxi) en dichos catalizadores macroligados. En conjunto con MAO como cocatalizador, los catalizadores macroligados han sido empleados para la homopolimerización de polietileno. Los polímeros resultantes fueron polietilenos lineales o polietileno que presentaba exclusivamente ramificaciones de cadena corta de butilo. Se encontró que la formación de estas ramificaciones de cadena corta, dependía de los sustituyentes ciclopentadienil, de la influencia ejercida por el macroligando polimérico y de la naturaleza del cocatalizador. Los resultados arrojados por ^{13}C NMR demuestran que el polietileno sintetizado por este método efectivamente presenta ramificaciones de cadena corta de butilo homogéneamente distribuidas a lo largo de la cadena principal del polímero.

Jurkiewicz et al⁴⁰ encontraron con su investigación que todos los picos en el espectro de ^{13}C NMR de una muestra de polietileno catalizado con Ni puede ser asignado a ramificaciones de cadena corta lineales con arreglos espaciales específicos y arreglos conformacionales entre las cadenas cortas lineales. Ciertas secuencias poco usuales de ramificaciones de cadena corta, involucran dos ramificaciones separadas una de la otra por dos o cuatro carbonos en la cadena principal. Invariablemente, se encontró que una de las ramificaciones en estas estructuras eran metilos.

La frecuencia observada de la segunda ramificación, puede ser metilo, etilo o más larga, correlacionando la abundancia total relativa de cada ramificación con la masa de la muestra. La existencia de ramificaciones sobre ramificación no fue confirmada con este estudio, basándose en los picos obtenidos en el espectro que obtuvieron. Sin embargo, se encontraron agrupamientos de SCB, que eran separadas por un carbono de metileno.

6. ÁREAS DE OPORTUNIDAD

Las áreas de oportunidad percibidas a partir de la revisión bibliográfica de los métodos de caracterización son:

- Los métodos actuales para determinar la distribución de las ramificaciones cortas y largas de polietileno incluyen técnicas tales como Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y SEC-FTIR, de las que puede obtenerse información completa en cuanto a microestructura, Mw y MWD. Sin embargo, todavía se requiere de prolongados tiempos de análisis, por lo que sería conveniente realizar una serie de investigaciones con el objetivo de optimizar tiempos sin afectar la calidad de los resultados y convertir este factor en una ventaja más para la aplicación de estas técnicas.
- Es necesario implementar nuevos avances en el área teórica que permitan la determinación de ramificaciones de cadena corta de una manera más directa. El empleo de las técnicas anteriormente mencionadas, carecen todavía de rigor científico para poder incorporarse al conocimiento actual de una manera más robusta y comprensible. Una posible explicación de esta falta de consistencia puede deberse a las diferencias estructurales en los polímeros de polietileno que se han estudiado hasta ahora.
- Otras técnicas auxiliares en la caracterización de polietilenos incluyen métodos de fraccionación, mediante las cuales se pueden caracterizar polietilenos de acuerdo a los valores de la propiedad de interés. La combinación de las técnicas de fraccionación y técnicas de cromatografía de exclusión por tamaño arroja datos más precisos en cuanto a la cuantificación de ramificaciones, que el empleo de manera aislada de dichas técnicas.
- La actualización del instrumental en cualquier instancia es de vital importancia para obtener los resultados esperados, es decir no se puede tener la expectativa de resultados de excelente calidad si no se cuenta con el apoyo instrumental requerido. Un factor esencial que ayudaría a cumplir este objetivo es la implementación de matemáticas estadísticas (software) en la caracterización de ramificaciones de cadena corta y larga en polietileno de forma exacta y rápida.

7. CONCLUSIONES

En basa a la presente revisión bibliográfica, se llegó a las siguientes conclusiones:

- SEC es una técnica en desarrollo, debido a que existe la implementación constante de nuevos métodos que permiten la obtención de resultados orientados hacia un área de estudio específico, como lo es la determinación de ramificaciones de cadena corta y/o larga en polietileno. El uso de instrumentos de rutina compatibles con SEC, como el viscosímetro y el de dispersión de luz, brindan información útil acerca de las características de ramificación en LDPE. De manera conjunta con los métodos de fraccionación como TREF, se obtiene una mejor perspectiva acerca de la distribución de ramificaciones.
- Siendo SEC una técnica de elección para diversos estudios por las ventajas ya mencionadas, todavía requiere del uso simultáneo de otro tipo de técnicas para facilitar la obtención de los resultados deseados y su adecuada interpretación.
- Los esfuerzos se han concentrado en simplificar las técnicas experimentales para la determinación de ramificaciones de cadena corta y larga, y con ello mejorar las bases de comparación de las técnicas que confirmen su confiabilidad.
- La caracterización de ramificaciones de cadena corta y su distribución en polietileno no sólo son importantes porque su presencia afecta importantes propiedades físicas, también porque los productores e investigadores en el área de procesado de polímeros pueden usar el nivel de ramificación en los polímeros como ayuda para hacer predicciones acerca de estas propiedades.
- Sin lugar a duda la necesidad en la caracterización de ramificaciones de cadena corta en Polietileno es inherente a la evolución de los procesos de polimerización y transformación, incluso dicha caracterización ha formado parte importante de la rutina experimental, pero carece aún de rigor científico. Sin embargo con el advenimiento de nuevas técnicas apoyado en la tecnología existente se ha tenido un avance sustancial en los últimos años. Esta técnica instrumental verá reflejada su utilidad no sólo en mejores procesos de polimerización y transformación, sino también podremos estar satisfechos de lograr mejores productos, productos que tengan propiedades superiores a sus antecesores.

- Una de las constantes que se encontró a lo largo de esta recopilación es que para obtener resultados confiables es necesario el empleo de instrumentos equipados con detectores de alta sensibilidad, además de la incorporación de sistemas de software que permiten la interpretación de los resultados de manera más ágil y precisa. Adicionalmente, la cantidad de información que puede obtenerse con la implementación de estos sistemas, se incrementa de una manera tan dramática, que pueden lograrse perfiles completos acerca de una resina de polietileno, cuantificación de ramificaciones y peso molecular, a diferencia del empleo de las técnicas de rutina con instrumental obsoleto o cuando no se tiene el necesario.
- Otro aspecto importante por considerar, es el tipo de polimerización al que fue sometido un polímero, llámese polietileno. Efectivamente las técnicas de caracterización trabajan recíprocamente, es decir en un sentido puede determinarse y/o seguirse una reacción de polimerización y por otro lado cuando se tiene un polietileno que desea ser caracterizado es importante saber mediante que proceso de polimerización fue obtenido para aplicar el método de caracterización más óptimo de acuerdo a su funcionalidad.

8. ANOTACIONES.

α	Constante de Mark-Houwink
C	Concentración
DIR	Detector de Infrarrojo
DLS	Detector de Dispersor de Luz
DRI	Detector de Índice de Refracción
DV	Detector Viscosimétrico
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier
g	Grado de Ramificación
g'	Grado de Ramificación en Función de la Viscosidad
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
$[\eta]$	Viscosidad Intrínseca
J	Volumen Hidrodinámico
K	Constante de Mark-Houwink
LALLS	Dispersor de Láser de Angulo Bajo
LCB	Ramificaciones de Cadena Larga
LCBD	Distribución de Ramificaciones de Cadena Larga
M	Peso Molecular
MALS	Dispersor de Láser de Varios Ángulos
Mn	Peso Molecular Promedio en Número
Mp	Peso Molecular Pico
Mw	Peso molecular Promedio en Peso
Mz, z+1	Peso Molecular Elevado
MWD	Distribución de Peso Molecular
N	Número de moles
NMR	Resonancia Magnética Nuclear
PD	Índice de Polidispersidad
PE	Polietileno
Rg	Radio de Giro
RT	Temperatura Ambiente

$\langle S^2 \rangle$	Radio de Giro
scCO ₂	CO ₂ supercrítico
SCB	Ramificaciones de Cadena Corta
SCBD	Distribución de Ramificaciones de Cadena Corta
SEC	Size Exclusion Chromatography (Cromatografía de Exclusión por Tamaño)
TREF	Fraccionación por Elución por Incremento de Temperatura

9. REFERENCIAS.

1. Enciclopedia del Plástico; IMPI; Capítulo III. México (1997).
2. D.E. Axelson; W.C. Knapp; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 25, 119-123 (1980).
3. A. Peacock; "Handbook of Polyethylene. Structure, Properties and Applications"; Union Carbide (1996).
4. WWW.polymerlaboratories.com
5. J. Brydson; Plastic Materials; Ed. Butterworth Heineman (1999).
6. J.A. García, J.C. Díez-Masa; Pure and Applied Chemistry, Vol. 73 No.6, 969-992 (2001).
7. WWW.Waters.com/Waters
8. H.G. Barth, J.W. Mays; "Modern Methods in Polymer Characterization"; Chemical Analysis; 113; US (1991).
9. S. Pang, A. Rudin; Polymeric Materials Science and Engineering by ACS; Vol. 61 Canada, 5-11 (1989).
10. D. Axelson, W. Knapp; Journal of Applied Polymer Science; Vol. 25, 199-123 (1980).
11. S. Holding, E. Meehan; Molecular Weight Characterization of Synthetic Polymers. RAPRA Review Reports. Report 83. Vol. 7 Number 11. RAPRA Technology LTD (1995).
12. WWW.shodex.com
13. W. Liu, D. Ray III, P. Rinaldi; Macromolecules, Vol. 32 3817-3819 (1999).
14. Pure & Applied Chemistry. Printed in Great Britain. IUPAC. Vol. 60, No. 9, 1404-1415 (1988).
15. WWW.chromatographyonline.com
16. A. Barbalata, T. Bohossian, G. Delmas; Journal of Applied Polymer Science Vol. 46, 411-420 Canada (1992).
17. Waters & Alliance Corporation. US (2001).

18. C.D. Crayer, T. Provder; Polymer Characterization. ACA. Advances in Chemistry. Series 227. Washintong D.C. (1990).
19. C. Gabriel, D. Lilge; Polymer; Vol. 42, 297-303 Germany (2001).
20. WWW. Bourneirc.com/HiTemp.htm
21. WWW. Laboratorytalk.com/news/poc/poc118.html
22. WWW. polymerlabs.com
23. Polymer Laboratories n:/pm/bulletins/tb021.pmd
24. P. Cotts, Z. Guan, E. McCord, S. McLain; Novel Branching Topology in Polyethylene as Revealed by Light Scattering and C¹³NMR Macromolecules, Vol. 33, 6945-6952 (2000).
25. Z. Xiao, I. Akpalu; Abstracts of Papers; PMSE-106 (2005).
26. Y. Yu, P. DesLauries, D. Rohlfiing; "SEC-MALS method for the determination of long chain branching and long-chain branching distribution in polyethylene". US. Polymer. Vol. 46; 5165-5182 (2005).
27. F. Mirabella, L. Wild; Polymer Characterization; Determination of Long Branching Distributions in Polyethylene; ACA (1990).
28. R. N. Shroff, H. Mavridis; Macromolecules; Vol. 34, 7362-7367 (2001).
29. W. W. Yau, D. Gillespie; Polymer; Vol. 42, 8947-8958 (2001).
30. K. Klimke, M. Parkinson, C. Piel, W. Kaminsky, H.W. Spiess, M. Wilhelm; Macromolecular Chemistry and Physics; Vol. 207, 382-395(2006).
31. V. Dhenin, L.J. Rose; "Characterization of Polyethylene Copolymers by Coupled GPC/FTIR Combination"; Polymer Reprints; Vol. 41 (1), 285 UK (2000).
32. G. Saunders, E. Meehan. Petro Industry News. Characterization of Polyolefins using the PL-GPC 220 High Temperature Gel Permeation Chromatograph. October (2000).
33. P. DesLauriers, D. Rohlfiing, E. Hseih; Polymer, Vol. 43, 159-170 (2002).
34. J.C. Sworen, J.A. Smith, J.M. Berg, K.B. Wagener; American Chemical Society; Vol. 126, 11238-11246 (2004).
35. T. de Vries, M. Kemmere, J. Keurentjes; Macromolecules; Vol. 37, 4241-4246 (2004).

36. Y. Yu, C.C. Tso, P.J. DesLauries; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 100, 4992-5006 (2006).
37. C. Wang, M.C. Chu, T.L. Lin, S.M. Lai, H.H. Shih, J.C. Yang; *Polymer* Vol. 42, 1733-1741 (2001).
38. P. M Cotts; *Polymer Preprints*; Vol. 43-1; 297 (2002).
39. R. Kasi, E.B. Cuoghlin; *Macromolecules*; Vol. 36, 6300-6304 (2003).
40. A. Jurkiewicz, N. Eilerts, E. Hsieh; *Macromolecules*; Vol. 32, No. 17; 5471-5476 (1999).

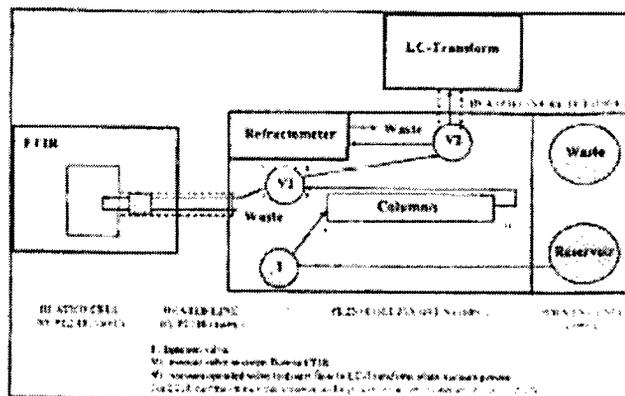
Apéndice I

CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE POLIETILENO MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE SEC/FTIR.

PARTE EXPERIMENTAL.

Instrumentación:

La característica clave del arreglo instrumental se muestra en la **figura No. 1**. La muestra se inyecta en I. Después de pasar a través de la columna, alcanza una válvula manual V1 que dirige la muestra ya sea a FTIR o a la V2. V2 es una válvula que opera a vacío, sin vacío deja que la muestra vaya al refractómetro y con vacío dirige la muestra hacia LC-transformada.



La primera parte del sistema es un GPC a alta temperatura, que realiza la fracción de peso molecular. El instrumento es un Polymer Laboratory PL210 con una columna SHODEX, AT806MS a 160°C con un detector de Índice de Refracción. El disolvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB) sin antioxidante fue utilizado como fase móvil ya que este no muestra una fuerte absorción en luz IR en el rango de interés de 3000-2700cm⁻¹. Se utilizó una velocidad de flujo de 0.5ml/min con un tiempo de corrida de 30min. El volumen de inyección de la muestra fue de 500ml a una concentración de 0.15%(w/v). Para prevenir la degradación del polietileno se empleó el disolvente 1,2,3-triclorobenceno con antioxidante (Sandox R a 1000ppm).

La segunda parte del sistema consiste en un espectrofotómetro FTIR (Nicolet 460, Protégé) con un detector de Antimonio. Este detector da la mejor respuesta en el rango de frecuencia requerido y es mucho más sensible que los detectores más comúnmente usados de mercurio-cadmio-telurio (MCT), pero con la misma velocidad de barrido.

La celda de flujo elegida fue manufacturada por Back Scientific, capaz de trabajar a alta temperatura por largos periodos de tiempo y por tener un volumen de celda tan bajo como sea requerido, para mantener una longitud de paso óptico grande. La celda fue montada en un bloque caliente con una longitud de paso de 1.5mm, con ventanas de ZnSe de volumen de 25ml, utilizadas por su dureza, resistencia a disolventes, y resistencia a cambios bruscos de temperatura.

Una línea de transferencia de calor conecta al GPC con el FTIR. Esta es mantenida a 150°C alimentada por el GPC, que también alimenta al flujo a través de la celda del FTIR a 150°C.

Debido a que se requiere mantener una alta concentración del polímero en la celda del FTIR, sólo se utiliza una columna para los estudios de GPC/FTIR. Sin embargo la caracterización de la distribución de peso molecular se realizó con un arreglo más convencional utilizando 4 columnas.

Dividiendo la Región del Peso Molecular en Secciones por análisis de FTIR.

La columna de GPC se calibró empleando una serie de estándares provistos por Polymer Laboratories. La detección se llevó a cabo con un detector de Índice de Refracción diferencial. Este detector fue utilizado preferentemente sobre el FTIR ya que éste último no es recomendable para escaneo continuo de disolvente para detectar un pico muy estrecho.

Una vez que los estándares fueron analizados, se aplicó una pequeña corrección a los tiempos de retención para considerar los diferentes volúmenes de paso entre la columna y ya sea el refractómetro o el detector IR. Un tiempo de elución de entre 12 y 24 minutos fue el adecuado para cubrir todo el rango de pesos moleculares el cual fue dividido en 35 secciones iguales, cada uno implicando un tiempo de escaneo de 20 seg. Se le asignó un peso molecular a cada sección, correspondiente al tiempo de elución en la parte media de cada intervalo de escaneo.

Apéndice II.**METODO SEC-FTIR PARA LA CUANTIFICACIÓN DE SCB EN POLIOLEFINAS.**

Las muestras de resinas fraccionadas y comerciales se disuelven en TCB mediante un calentamiento de la mezcla por 2 horas a 155°C en un horno de convección de aire (Blue M). Se añade BTH al 0.034wt% a la mezcla con el fin de evitar degradación oxidativa del polímero.

Se emplea un SEC PL 210 con unidad de alta temperatura (Polymer Laboratories) equipada con dos columnas PLgel 10µm A o B para las determinaciones de peso molecular. Las muestras fueron sometidas a SEC a una velocidad de flujo de 1 ml/min con TCB como fase móvil. La cantidad de inyección de la muestra fue de 500µl. Las muestras se introdujeron al detector FTIR por una línea de transferencia de alta temperatura y una celda de flujo (con ventanas de KBr, con 1mm de amplitud de paso y un volumen de 70µl de capacidad). Las temperaturas de la línea de transferencia y de la celda de flujo se mantuvieron a 143±1 y 140±1°C, respectivamente. El espectrofotómetro FTIR (Perkin-Elmer PE 2000 y Spectrum1), equipado con los detectores de mercurio-cadmio-telurio de banda angosta, fueron empleados.

Los espectros fueron obtenidos mediante la aplicación del software Perkin-Elmer timebase. El espectro de interferencia de fondo para el disolvente TCB fue corrido antes de cada prueba. Todos los espectros de IR se midieron a una resolución de 8cm⁻¹ (16 barridos). Los cromatogramas se generaron empleando la raíz promedio de la absorbancia en la región espectral 3000-2700cm⁻¹. Los cálculos de peso molecular fueron hechos con el empleo de un PE estándar de distribución de peso molecular amplia. Posteriormente se analizó el espectro de las fracciones individuales obtenidas a partir del cromatograma, para determinar el grado de ramificación de comonomero utilizando técnicas quimométricas.