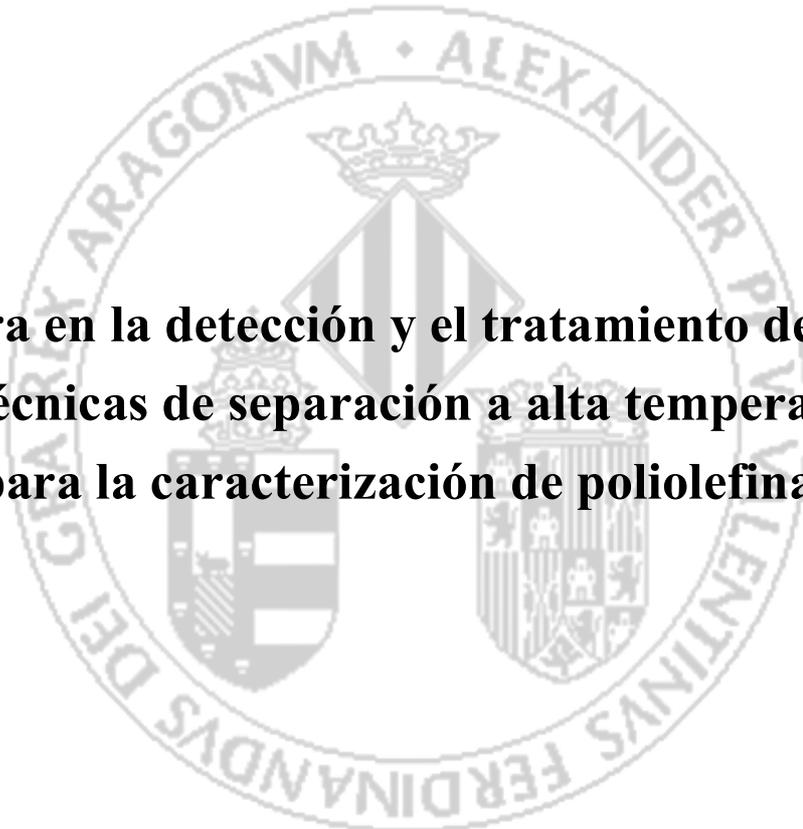


**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**



**Mejora en la detección y el tratamiento de datos  
en técnicas de separación a alta temperatura  
para la caracterización de poliolefinas**

MEMORIA que para alcanzar el GRADO de DOCTOR  
por la UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
presenta el MASTER Alberto Ortín Sebastián  
Programa de Doctorado de Química

Directores: María Celia García Álvarez-Coque y José Ramón Torres Lapasió

Valencia, 17 de Enero de 2014





Dña. MARÍA CELIA GARCÍA ÁLVAREZ-COQUE y D. JOSÉ RAMÓN TORRES LAPASIÓ, Catedrática de Universidad y Profesor Titular de Universidad, respectivamente, adscritos al Departamento de Química Analítica de la Universitat de València,

CERTIFICAN:

que la presente Memoria, “Mejora en la detección y el tratamiento de datos en técnicas de separación a alta temperatura para la caracterización de poliolefinas” constituye la Tesis Doctoral de:

ALBERTO ORTÍN SEBASTIÁN

Asimismo, certifican haber dirigido y supervisado tanto los distintos aspectos del trabajo, como su redacción.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos la presente en

Valencia, a 17 de Enero de 2014.

María Celia García Álvarez-Coque

José Ramón Torres Lapasió



*A mis hijos  
Paula y Diego*



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, debo agradecer a Benjamín Monrabal, fundador y en la actualidad director de investigación y desarrollo de Polymer Char, todo lo que he podido aprender trabajando a su lado, desde que aquel verano ya algo lejano del 94 me ofreciera una estancia de tres meses en prácticas, que se han transformado en casi veinte años de trabajo y de desarrollo profesional y personal. Él me animó a iniciar este viaje hacia el doctorado, en un momento en que buscaba nuevos caminos que transitar. Además de la guía e impulso inicial, me ha prestado todo el apoyo que he necesitado de la empresa Polymer Char en la cual he desarrollado el trabajo experimental de esta Tesis.

A mis directores de Tesis en el Departamento de Química Analítica, Dra. María Celia García Álvarez-Coque y Dr. José Ramón Torres Lapasió, que me acogieron en su grupo de investigación a pesar de mi titulación previa a los estudios del Máster del Departamento algo apartada de la química, o quizá gracias a ello. Les estoy a ambos profundamente agradecido por todo el tiempo y esfuerzo que me han dedicado en estos años, y por las extensas, intensas y estimulantes discusiones y sesiones de trabajo que hemos tenido en su despacho. También, especialmente a Celia, por su implicación personal en la preparación y revisión de los distintos trabajos publicados así como de esta Memoria.

Deseo mostrar también mi agradecimiento a los científicos y analistas de laboratorios de caracterización que he visitado en distintos países del mundo de la mano de Polymer Char, por todo lo que me han enseñado, y porque siempre han resultado un estímulo y una fuente de nuevas ideas. En especial al

Dr. Wallace Yau y a David Gillespie que compartieron conmigo sus amplios conocimientos y experiencia en GPC y en detectores, con una generosidad admirable.

No puedo dejar de nombrar a Olivier Boyron y Christophe Boisson de la universidad de Lyon, que me facilitaron series de muestras de gran interés para este trabajo, así como a Baudilio Coto e Inmaculada Suárez de la Universidad Rey Juan Carlos y a Carolina Ruíz y Belén Mula de Repsol, quienes me proporcionaron datos de GPC con detectores de los que no disponía en nuestros laboratorios. El intercambio de ideas y experiencias con todos ellos ha sido muy enriquecedor para mí, y les estoy muy agradecido por la buena disposición que mostraron todos ellos. Espero poder continuar las colaboraciones iniciadas y quizás nuevos proyectos en el futuro.

A todos mis compañeros de Polymer Char, porque es un lujo poder trabajar no sólo con buenos profesionales, sino con buena gente como ellos, y porque han facilitado siempre el que pudiera compaginar mi dedicación a esta Tesis con mi trabajo en la empresa. En especial quiero agradecer a Jesús y a Rubén del departamento de electrónica su ayuda con los detectores IR, así como a Juan, Rebeca, Pilar y Esther quienes posiblemente han sufrido más mi dedicación a esta Tesis, y que han tenido que viajar algo más en estos años.

Finalmente, quiero agradecer a Cristina todo su apoyo, y todo el esfuerzo que ha dedicado estos años para que yo pudiera sacar adelante este Doctorado, para lo que ha sido inevitable robarles algo de tiempo, y sobre todo de la atención que les debía a ella y a los niños. Siempre me ha animado en los momentos difíciles, me ha soportado cuando estaba demasiado cansado o centrado en este trabajo, se ha alegrado conmigo en los momentos buenos y por todo ello le estoy agradecido de corazón.

---

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. Introducción general: Técnicas de caracterización de poliolefinas en disolución. Detección por infrarrojos .....</b>	<b>1</b>
1.1. Microestructura de las poliolefinas.....	3
1.1.1. Conceptos básicos.....	3
1.1.2. Principales tipos de poliolefinas .....	6
1.2. Técnicas de separación aplicadas a la caracterización de poliolefinas .....	9
1.2.1. Distribución de masas moleculares: SEC/GPC .....	10
a) Detector único: calibración convencional.....	10
b) Detección múltiple: viscosímetro y fotómetro de dispersión de luz láser .....	12
1.2.2. Distribución de composiciones químicas .....	15
a) Técnicas basadas en la cristalización .....	15
b) Técnicas cromatográficas: cromatografía de interacción por gradiente de disolvente y por gradiente térmico .....	21
1.2.3. Distribución bivalente masa molecular/composición .....	23
1.3. Detector de infrarrojos basado en filtros de interferencia .....	25
1.3.1. Principios de operación de un detector IR de filtros.....	30
1.3.2. Medida de la concentración y de la composición química en muestras de poliolefinas.....	32
1.3.3. Comparación con el detector de índice de refracción.....	34
1.3.4. Uso del detector FTIR .....	37
1.3.5. Detectores de filtros: IR4 e IR5-MCT .....	39
1.4. Referencias .....	47

**Capítulo 2. Objeto y contenido de la Memoria ..... 51**

**Capítulo 3. Uso de detectores IR de filtros para el análisis de poliolefinas mediante cromatografía de permeación en gel a alta temperatura.**

**Calibrado con un pequeño conjunto de estándares y análisis de errores ..... 65**

- 3.1. Resumen ..... 67
- 3.2. Introducción ..... 68
- 3.3. Parte experimental ..... 73
  - 3.3.1. Materiales de referencia y muestras ..... 73
  - 3.3.2. Instrumentación y procedimiento ..... 75
- 3.4. Resultados y discusión ..... 78
  - 3.4.1. Relación señal/ruido para los detectores IR de filtros ..... 78
  - 3.4.2. Calibración del detector de IR utilizando un pequeño conjunto de estándares ..... 80
  - 3.4.3. Comparación de la calidad de los detectores en base al análisis de las rectas de calibrado ..... 89
  - 3.4.4. Efecto de la anchura de los filtros sobre la calidad del calibrado ..... 90
  - 3.4.5. Estimación del error en el valor de  $CH_3/1000TC$  a lo largo de la MMD ..... 94
- 3.5. Conclusiones ..... 101
- 3.6. Referencias ..... 103

---

<b>Capítulo 4. Aplicación de un detector IR de filtros acoplado a cromatografía de permeación de gel para la caracterización de la composición a lo largo de la distribución de masas moleculares en copolímeros de poliolefinas</b> .....	107
4.1. Resumen .....	109
4.2. Introducción .....	110
4.3. Parte experimental .....	114
4.3.1. Materiales de referencia y muestras .....	114
4.3.2. Instrumentación .....	115
4.4. Resultados y discusión .....	116
4.4.1. Principios operacionales del detector IR de filtros IR5-MCT como detector de la composición química.....	116
4.4.2. Detector IR de filtros como detector lineal de masa.....	120
4.4.3. Detector IR de filtros como detector de composición química: calibración utilizando un conjunto pequeño de estándares homogéneos .....	123
4.4.4. Calibración con materiales no homogéneos .....	127
4.4.5. Efecto del tipo de comonomero en el calibrado del detector IR de filtros .....	129
4.4.6. Determinación del error en la cuantificación de la composición química en función de la masa molecular .....	131
4.4.7. Comparación de los detectores FTIR e IR de filtros acoplados a GPC.....	134
4.4.8. Aplicación del método desarrollado al análisis de copolímeros de poliolefinas.....	139
4.5. Conclusiones .....	147
4.6. Referencias .....	149

<b>Capítulo 5. Aplicación de un modelo de regresión lineal múltiple a datos obtenidos con un detector IR de filtros para el análisis de poliolefinas mediante cromatografía de permeación en gel.....</b>	<b>153</b>
5.1. Resumen .....	155
5.2. Introducción .....	156
5.3. Parte experimental .....	157
5.3.1. Materiales de referencia y muestras .....	157
5.3.2. Instrumentación y condiciones de trabajo .....	157
5.4. Resultados y discusión .....	159
5.4.1. Método clásico basado en el cociente de bandas.....	163
5.4.2. Método de calibrado inverso basado en múltiples bandas IR .....	163
5.4.3. Método MLR: calibración “clásica” absorbancia versus concentración de los componentes de la muestra .....	165
5.4.4. Distribuciones de comonomero .....	166
5.5. Conclusiones .....	167
5.6. Referencias .....	169
<b>Capítulo 6. Efecto del disolvente en la medida de la concentración total de copolímeros mediante GPC utilizando un detector IR de filtros.....</b>	<b>171</b>
6.1. Resumen .....	173
6.2. Introducción .....	174
6.3. Parte experimental .....	177
6.3.1. Materiales de referencia, muestras y disolventes .....	177
6.3.2. Instrumentación, condiciones de trabajo y procedimiento ..	178

---

6.4. Resultados y discusión .....	179
6.4.1. Caso favorable: respuesta independiente de la composición química del copolímero utilizando TCB como fase móvil..	180
6.4.2. Caso general: respuesta dependiente de la composición química del copolímero utilizando o-DCB como fase móvil .....	183
6.4.3 Corrección del factor de respuesta.....	186
6.5. Conclusiones .....	195
6.6. Referencias .....	197

## **Capítulo 7. Efecto del tipo de comonomero en la medida de la composición química de copolímeros de poliolefinas mediante**

<b>un detector IR de filtros .....</b>	<b>199</b>
7.1. Resumen .....	201
7.2. Introducción .....	202
7.3. Parte experimental .....	205
7.3.1. Materiales de referencia y muestras .....	205
7.3.2. Instrumentación, condiciones de trabajo y procedimiento ..	207
7.4. Resultados y discusión .....	209
7.4.1. Comparación de los copolímeros de etileno y de propileno .....	209

7.4.2. Uso de copolímeros de etileno con $\alpha$ -olefinas de distinta longitud de cadena como materiales de referencia .....	212
a) Comparación directa de las curvas de calibrado.....	212
b) Comparación entre calibrados mediante los intervalos de confianza de sus ordenadas en el origen y pendientes.....	216
c) Comparación entre calibrados considerando sus bandas de confianza.....	218
d) Influencia del copolímero utilizado como patrón sobre el error del análisis.....	222
7.4.3. Estudio de espectros mediante GPC-FTIR .....	226
7.5. Conclusiones .....	232
7.6. Referencias .....	235

## **Capítulo 8. Cromatografía de permeación en gel con triple detección**

### **incluyendo IR, para el estudio de la microestructura de poliolefinas ...**

8.1. Resumen .....	239
8.2. Introducción .....	240
8.3. Parte experimental .....	244
8.3.1. Materiales de referencia, muestras y disolventes .....	244
8.3.2. Instrumentación, condiciones de trabajo y procedimiento ..	245
8.4. Resultados y discusión .....	246
8.4.1. Determinación de la composición química utilizando detección IR y triple detección .....	246
a) Medida de la distribución de la composición química mediante GPC-IR.....	247

---

b) Medida de la distribución de la composición química mediante GPC con triple detección .....	250
8.4.2. Determinación de LCB mediante el uso de GPC con triple detección incluyendo IR.....	253
a) Gráficos de Mark-Houwink y de conformación .....	253
b) Cuantificación de LCB .....	261
c) Índice gpcBR .....	265
d) Corrección por SCB del índice gpcBR.....	269
8.5. Conclusiones .....	271
8.6. Referencias .....	272

## **Capítulo 9. Método de calibración para la determinación del contenido en etileno en copolímeros de etileno-propileno mediante CRYSTEX-IR. 273**

9.1. Resumen .....	275
9.2. Introducción .....	276
9.3. Parte experimental .....	279
9.4. Resultados y discusión .....	281
9.4.1. Regresión lineal simple .....	281
9.4.2. Predicción del porcentaje en peso de etileno mediante MLR.....	285
9.4.3. Predicción de la concentración de las muestras mediante MLR.....	295
9.5. Conclusiones .....	299
9.6. Referencias .....	300

<b>Capítulo 10. Desarrollo de un instrumento automático de fraccionamiento cruzado (TREF×GPC) para la caracterización completa de la distribución bivariante de poliolefinas.....</b>	<b>303</b>
10.1. Resumen .....	305
10.2. Introducción .....	306
10.3. Parte experimental .....	308
10.3.1. Descripción de la instrumentación y funcionamiento .....	308
10.3.2. Procesamiento de los datos.....	315
10.4. Resultados y discusión .....	317
10.4.1. Análisis de mezclas .....	318
10.4.2. Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) .....	325
10.4.3. Resinas de polietileno fabricadas en reactores múltiples ...	327
10.4.4. Distribución del comonomero en función de la MMD de resinas de HDPE de grado tubería.....	329
10.5. Conclusiones .....	339
10.6. Referencias .....	341
<b>Capítulo 11. Conclusiones generales.....</b>	<b>343</b>
A. Uso de un detector IR de filtros en GPC para la caracterización de poliolefinas .....	345
B. Validación del detector IR de filtros.....	348
C. Uso de GPC con triple detección incluyendo IR.....	351
D. Desarrollo de otras técnicas para el análisis de poliolefinas.. .....	353
<b>ANEXO. Artículos publicados .....</b>	<b>355</b>

---

## GLOSARIO

<i>A</i> o Abs	absorbancia
BHT	butil-hidroxitolueno (BHT)
<i>c</i>	concentración
C2%	porcentaje en peso de etileno
C <sub>E</sub>	concentración de etileno
C <sub>P</sub>	concentración de propileno
CB	bandas de confianza ( <i>confidence bands</i> )
CCD	distribución de composiciones químicas ( <i>chemical composition distribution</i> )
CEF	fraccionamiento por cristalización y elución ( <i>crystallization elution fractionation</i> )
CFC	cromatografía de fraccionamiento cruzado ( <i>cross-fractionation chromatography</i> )
CH <sub>3</sub> /1000TC	grupos metilo por cada mil átomos de carbono totales o frecuencia de grupos metilo
CRYSTAF	análisis por fraccionamiento en cristalización ( <i>crystallization analysis fractionation</i> )
d.f.	grados de libertad ( <i>degrees of freedom</i> )
dn/dc	incremento del índice de refracción con la concentración
DRI	detector diferencial de índice de refracción ( <i>differential refractive index detector</i> )
EB	copolímeros de etileno-buteno o poli(etileno- <i>co</i> -1-buteno)
E-C18	poli(etileno- <i>co</i> -1-octadeceno)
ECM	error cuadrático medio
EH	copolímeros de etileno-hexeno o poli(etileno- <i>co</i> -1-hexeno)
ELSD	detector evaporativo por dispersión de luz ( <i>evaporative light scattering detector</i> )
EO	copolímeros de etileno-octeno o poli(etileno- <i>co</i> -1-octeno)
EP	copolímeros de etileno-propileno o poli(etileno- <i>co</i> -propileno)

FTIR	detector IR tipo transformada de Fourier ( <i>Fourier transform infrared</i> )
GPC	cromatografía de permeación en gel ( <i>gel permeation chromatography</i> )
GPC-IR	acoplamiento del detector IR a GPC
IR	infrarrojo
IV	viscosidad intrínseca
FR	factor de respuesta
HDPE	polietileno de alta densidad ( <i>high density polyethylene</i> )
HECO	copolímeros heterogéneos ( <i>heterogeneous copolymers</i> )
HiPP	polipropileno de alto impacto ( <i>high impact polypropylene</i> )
HT	alta temperatura ( <i>high temperature</i> )
HT-GPC	cromatografía de permeación en gel de alta temperatura
iPP	polipropileno isotáctico ( <i>isotactic polypropylene</i> )
LC×LC	cromatografía bidimensional integral ( <i>comprehensive bidimensional liquid chromatography</i> )
LCB	ramificaciones de cadena larga ( <i>long chain branching</i> )
LDPE	polietileno de baja densidad ( <i>low density polyethylene</i> )
LLDPE	polietileno lineal de baja densidad ( <i>linear low density polyethylene</i> )
LOD	límite de detección ( <i>limit of detection</i> )
lof	falta de ajuste ( <i>lack-of-fit</i> )
LSD	detector de dispersión de luz láser ( <i>light scattering detector</i> )
$M$	masa molecular
$M_n$	masa molecular promedio en número
$M_p$	masa molecular en el máximo de la MMD
$M_w$	masa molecular promedio en peso
$M_z$	promedio z de la masa molecular
MALS	detector de dispersión de luz multi-ángulo ( <i>multi-angle light scattering</i> )
MCT	combinación de mercurio, cadmio y telurio

---

MH	gráficos de Mark-Houwink
MI	índice de fluidez ( <i>melt index</i> )
MLR	regresión lineal múltiple ( <i>multiple linear regression</i> )
MMD	distribución de masas moleculares ( <i>molecular mass distribution</i> )
NIST	National Institute of Standards and Technology
o-DCB	o-diclorobenceno
$P$	potencia óptica
PDI	índice de polidispersidad
PE	polietileno
PLS	calibración de mínimos cuadrados parciales ( <i>partial least squares</i> )
PP	polipropileno
PS	poliestireno
QR	regresión cuadrática ( <i>quadratic regression</i> )
$r^2$	coeficiente de determinación
Rg	radio de giro
RMN	resonancia magnética nuclear
RMSE	raíz cuadrada del promedio del cuadrado de los errores ( <i>root mean square error</i> )
$s$	desviación estándar
$s_{\text{resid}}$	desviación estándar residual
$s_{\text{rep}}$	reproducibilidad
SCB	ramificación de cadena corta ( <i>short chain branching</i> )
SCB/1000TC	ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbono totales
SEC	cromatografía de exclusión de tamaños ( <i>size exclusion chromatography</i> )
SLR	regresión lineal simple ( <i>simple linear regression</i> )
SNR	relación señal/ruido ( <i>signal-to-noise ratio</i> )

---

SSC	catalizador de centro activo único ( <i>single site catalysts</i> )
$t$	estadístico de Student
$T$	transmitancia (también temperatura)
$T_w$	temperatura de elución promedio en peso
TCB	1,2,4-triclorobenceno
TCE	tetracloroetileno
TEC	refrigerador termoeléctrico tipo Peltier ( <i>thermo-electric cooler</i> )
TREF	fraccionamiento por elución con aumento de temperatura ( <i>temperature rising elution fractionation</i> )
UV	ultravioleta
VLDPE	polietileno de muy baja densidad ( <i>very low density polyethylene</i> )
ZN	catalizadores tipo Ziegler-Natta
$[\eta]$	viscosidad intrínseca

# **CAPÍTULO 1**

**INTRODUCCIÓN GENERAL:  
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLIOLEFINAS EN  
DISOLUCIÓN. DETECCIÓN POR INFRARROJOS**



## 1.1. Microestructura de las poliolefinas

### 1.1.1. Conceptos básicos

Empezaremos por una definición sencilla y práctica de polímero, como un compuesto natural o sintético formado por la unión de unidades estructurales repetidas llamadas monómeros, formando cadenas que pueden llegar a ser muy largas en cuanto al número de monómeros ( $>1000$ ). Nuestro interés se ha centrado en un grupo de polímeros sintéticos de gran trascendencia económica, las poliolefinas, formadas a partir de una olefina (hidrocarburo con un doble enlace) como monómero y que, por lo tanto, contienen únicamente átomos de carbono e hidrógeno. Las más importantes en cuanto a volumen producido y consumido a nivel mundial son el polietileno (PE, en el que el monómero es etileno) y el polipropileno (PP, el monómero es propileno) [1], y son el objeto específico de los trabajos contenidos en esta Memoria.

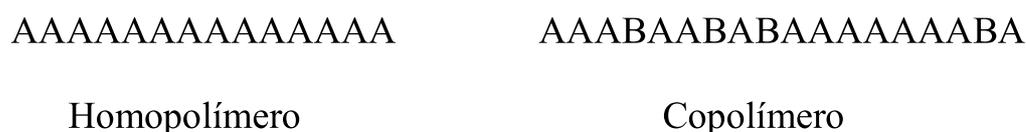
Una poliolefina no está constituida sólo por moléculas individuales de la misma longitud o masa molecular, ni siquiera de la misma composición química. Al contrario, en prácticamente todos los casos nos encontramos con mezclas de cadenas moleculares de distintas longitudes y, posiblemente, con variaciones en su composición química. Así, una poliolefina, como en general todos los polímeros sintéticos, no se define por un valor único de masa molecular, como ocurre con los compuestos sencillos o con algunos polímeros naturales, sino por una distribución de masas moleculares (*molecular mass distribution*, MMD), que sirve para caracterizarla, y cuya forma y valores promedio determinarán en gran medida las propiedades finales del producto y, por lo tanto, sus posibles aplicaciones.

Atendiendo a su estructura, los polímeros en general, y las poliolefinas en particular, pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados, tal y como se ilustra en la Figura 1.1 [2]. En nuestros estudios, hemos trabajado tanto con poliolefinas lineales, como ramificadas, en las que la longitud de las ramificaciones puede ser comparable a la longitud total de la cadena principal. Por supuesto, el tipo de estructura afecta a las propiedades del producto y, tal como ocurre en el caso de la masa molecular, la estructura no necesariamente es uniforme en todas las moléculas, sino que está sujeta a distribuciones estadísticas.



**Figura 1.1.** Distintos tipos de polímero, de acuerdo a su estructura.

El segundo concepto importante que introduciremos es el de copolímero, que es aquel polímero compuesto por más de un tipo de monómero, en contraposición a los homopolímeros, en los que todos los monómeros son iguales. Este concepto se ilustra en la Figura 1.2. El monómero mayoritario da nombre al polímero en cuestión, mientras que el minoritario es el denominado comonómero. Un ejemplo lo proporcionan los copolímeros de poli(etileno-*co*-1-octeno), formados por una cadena de PE con algunas moléculas de 1-octeno, que entra en la cadena como comonómero.



**Figura 1.2.** Representación esquemática de homopolímeros y copolímeros.

Los copolímeros se clasifican según la forma en que el comonomero se encuentra distribuido en el mismo: al azar, alternado, en bloques o en injerto. Estas diferencias estructurales también tienen impacto en las propiedades finales del producto. En la mayoría de los casos que hemos estudiado, si no en todos, el comonomero se encuentra distribuido al azar.

Asimismo, la fracción de comonomero puede variar en márgenes amplios, tanto en el valor promedio como entre unas moléculas y otras, debido al tipo de actividad de los catalizadores empleados en su síntesis. Ello da lugar a una distribución de composiciones químicas (*chemical composition distribution*, CCD), que refleja las cantidades relativas de moléculas con distintos niveles de comonomero en un copolímero. El contenido total o promedio de comonomero, como la forma de su distribución, afectan también a las propiedades macroscópicas del polímero.

Por lo tanto, las poliolefinas se identifican mediante varias distribuciones de propiedades químicas y estructurales, más o menos complejas según el caso [3]. Por consiguiente, ante un problema de caracterización de un producto, debe establecerse en primer lugar cuál o cuáles de las distribuciones existentes serán de interés y qué otras propiedades pueden determinarse como valores promedio, bien por presentar distribuciones estrechas, bien por poseer distribuciones bien definidas teóricamente.

En muchos casos, además, es necesario analizar la interrelación entre las características estructurales (por ejemplo, entre la masa molecular y la composición química), ya que las propiedades del producto vienen determinadas no sólo por cada una de las distribuciones de dichas características estructurales por separado, sino por el modo en el que se relacionan entre ellas. Un ejemplo típico es la importancia que tiene el análisis de la composición química promedio de un copolímero, en función de su distribución de masas moleculares. Es decir, conocer si la composición química de las cadenas moleculares más cortas es la misma que la de las más largas, o si hay una tendencia de cambio de la composición química con la masa molecular [4].

El objeto del trabajo realizado, recogido en esta Memoria, ha sido el estudio de varias técnicas utilizadas en la caracterización de diversos tipos de poliolefinas, a partir de disoluciones diluidas de las mismas. Una consideración importante es que muchas poliolefinas presentan cierto grado de cristalinidad, y sólo son solubles a temperaturas elevadas, por encima de 140°C, en ciertos disolventes específicos. Se trata ampliamente la detección mediante espectroscopía infrarroja (IR), acoplada a técnicas de separación como la cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*, GPC) y, de manera más limitada, algunas otras técnicas más especializadas.

### ***1.1.2. Principales tipos de poliolefinas***

En el caso del PE, habitualmente se considera una clasificación por densidades, establecida históricamente, que si bien en ocasiones puede parecer un poco difusa, resulta útil en la práctica [5]. La estructura más sencilla es la

del PE de alta densidad (*high density polyethylene*, HDPE), formado exclusivamente por monómeros de etileno (homopolímero de PE), o bien incorporando pequeñas cantidades de una  $\alpha$ -olefina como comonómero. Las moléculas son lineales y su MMD puede ser relativamente estrecha, o bien llegar a ser muy ancha con carácter bimodal o multimodal, según los catalizadores o procesos utilizados en su síntesis [6]. Debido a los bajos niveles de comonómero, la CCD es estrecha y no resulta de interés su determinación, siendo suficiente conocer la composición promedio total, o la composición promedio en función de la masa molecular.

Otro tipo importante de PE es el denominado de baja densidad (*low density polyethylene*, LDPE), que se caracteriza por poseer estructuras moleculares complejas, no lineales sino con ramificaciones o incluso en forma de árbol. La longitud de muchas de las ramificaciones es comparable a la de la molécula, denominándose ramificaciones de cadena larga (*long chain branching*, LCB), si bien también presenta ramificaciones de unos pocos átomos de carbono, denominadas ramificaciones de cadena corta (*short chain branching*, SCB). El LDPE fue el primer tipo de poliolefinas (descubierto en la década de 1930), y se produce en reactores a alta presión y temperatura por polimerización de etileno, sin la adición de otros monómeros. Se trata, por lo tanto, también de un homopolímero de PE, aunque dada la complejidad de sus estructuras ramificadas, no se suele considerar como tal. Las condiciones extremas en el interior de los reactores son responsables de las complejas estructuras y los distintos tipos de ramificaciones generados.

Los PE lineales de baja densidad (*linear low density polyethylene*, LLDPE) tienen sus orígenes en los años 1950–1960. En ellos, se introduce SCB mediante la adición de una  $\alpha$ -olefina (1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno)

como comonomero, en cantidad suficiente como para reducir su densidad y cristalinidad. Los LLDPE mantienen una estructura lineal en su cadena principal, sin presentar LCB en general. Los catalizadores tipo Ziegler-Natta fueron los primeros en utilizarse para la síntesis de LLDPE. Éstos presentan múltiples centros activos, por lo que dan lugar a productos heterogéneos en cuanto a la distribución de la composición química. A principio de los años 1980, se produjo una auténtica revolución con el desarrollo de los llamados catalizadores de centro activo único (*single site catalysts*, SSC) [7], que dan lugar a productos muy homogéneos en cuanto a composición química y también respecto a la masa molecular.

Además de los principales tipos descritos, existen otras familias de PE, si bien son producidos en menor cantidad, como los PE de muy baja densidad (*very low density polyethylene*, VLDPE), en los cuales la cantidad de comonomero se incrementa hasta conseguir unos productos sin cristalinidad, con propiedades elastoméricas. De aparición más reciente, son los copolímeros tipo bloque, en los que se generan largas secuencias de un tipo de monómero combinadas con otras secuencias de otros tipos de monómero [8].

En cuanto al PP, se fabrica y utiliza tanto en forma de homopolímero, como en forma de copolímeros (de etileno principalmente). Debido a su asimetría, los monómeros de propileno se pueden incorporar a la cadena en distintas configuraciones, pudiendo presentar, por lo tanto, diverso grado de tacticidad (estereoquímica relativa de los centros quirales adyacentes dentro de la macromolécula). En el PP isotáctico, la configuración de las unidades repetitivas es constante, quedando todos los grupos metilo laterales en el mismo lado de la cadena principal de átomos de carbono, lo que da lugar a una gran cristalinidad y mejores propiedades mecánicas, por lo que es el tipo de

PP de mayor interés industrial. Cuando la configuración de los monómeros es tal que los grupos metilo se alternan a cada lado de la cadena principal, se tiene el PP sindiotáctico, de menor cristalinidad, mientras que cuando no existe un orden aparente, el PP se denomina atáctico, siendo el producto totalmente amorfo. Finalmente, dependiendo del tipo de catalizador utilizado, es posible obtener PP homopolímero básicamente isotáctico, con algunas irregularidades (*regio errors*) que reducen también su cristalinidad.

En cuanto a los copolímeros de etileno-propileno (EP), éstos pueden ser de tipo aleatorio cuando los monómeros de etileno se distribuyen al azar en la cadena principal de PP, o bien de tipo bloque, si hay secciones de la cadena formadas por unidades de etileno alternadas con secciones formadas por unidades de propileno. Otros productos más complejos son los llamados PP de alto impacto, en los que sobre una matriz de PP isotáctico se generan unos dominios amorfos de EP, mediante polimerizaciones en dos etapas, o bien por mezclado [9].

## **1.2. Técnicas de separación aplicadas a la caracterización de poliolefinas**

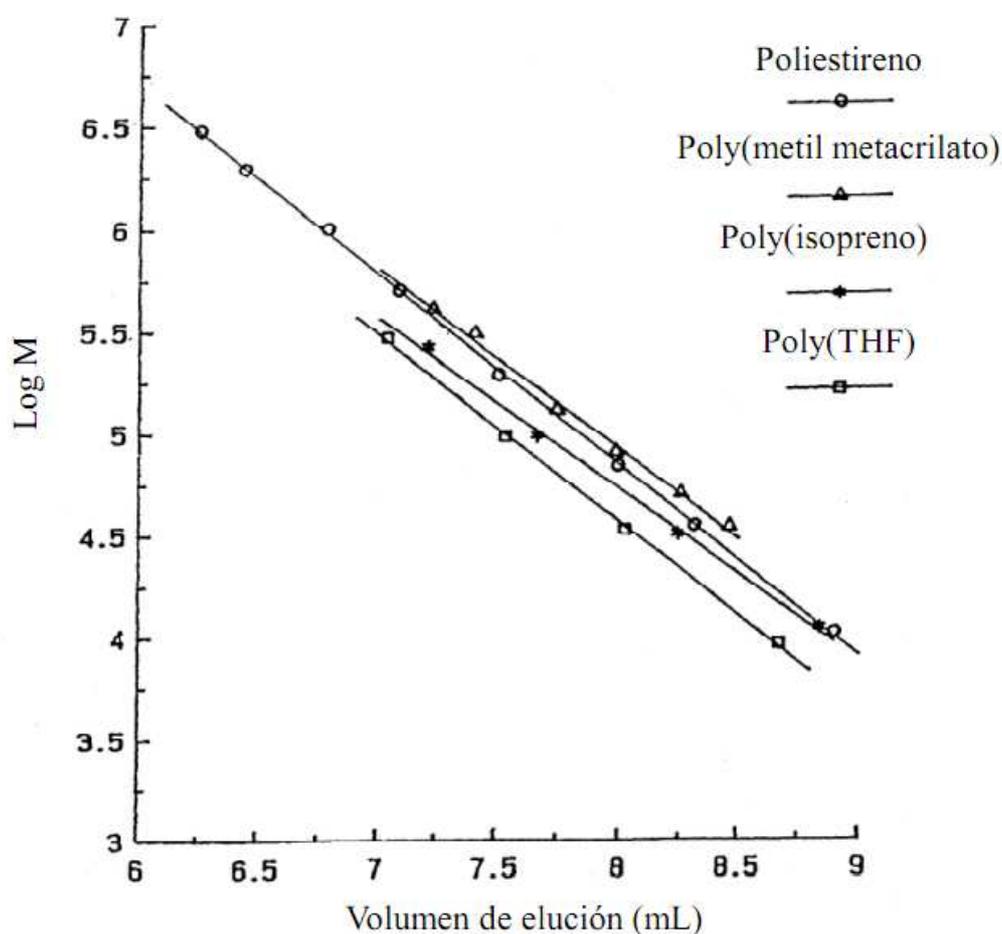
Las propiedades micro-estructurales básicas utilizadas para caracterizar las poliolefinas son, en primer lugar, su distribución de masas moleculares y, en el caso de los copolímeros o mezclas, su distribución de composiciones químicas. En los próximos apartados, se presentan someramente las técnicas utilizadas para el análisis de cada una de estas distribuciones.

### ***1.2.1. Distribución de masas moleculares: SEC/GPC***

#### ***a) Detector único: calibración convencional***

La técnica GPC, también denominada cromatografía de exclusión de tamaños (*size exclusion chromatography*, SEC), se utiliza para la medida de la distribución de masas moleculares [10,11]. Se trata de una técnica cromatográfica en la que la separación tiene lugar en unas columnas de material poroso, de acuerdo al tamaño de las moléculas en disolución (volumen hidrodinámico). Las moléculas de mayor tamaño, debido al impedimento estérico, pueden acceder a pocos poros, con lo que tienen disponible un menor volumen efectivo para su tránsito a través de la columna, siendo eluidas en primer lugar. Moléculas de menor tamaño pueden acceder a un mayor número de poros y resultan más retenidas (eluyen a un tiempo mayor). Así, se produce un fraccionamiento o separación de la muestra, de acuerdo al tamaño en disolución de sus distintas fracciones. Se utiliza un detector de concentración a la salida de las columnas para registrar el cromatograma, que suele presentar la forma de un único pico ancho, reflejando la distribución de masas moleculares de la muestra.

Es posible obtener una curva de calibrado que relacione los tiempos, o preferiblemente, los volúmenes de retención con la masa molecular (M) correspondiente, utilizando patrones monodispersos de masa molecular conocida (Figura 1.3). Como es prácticamente imposible obtener patrones monodispersos en todo el intervalo de masas moleculares de interés, se recurre a patrones con una distribución de masas moleculares lo más estrecha posible, que por ello se denominan comúnmente “patrones estrechos”.



**Figura 1.3.** Ejemplos de curvas de calibrado convencionales, para distintos tipos de polímeros.

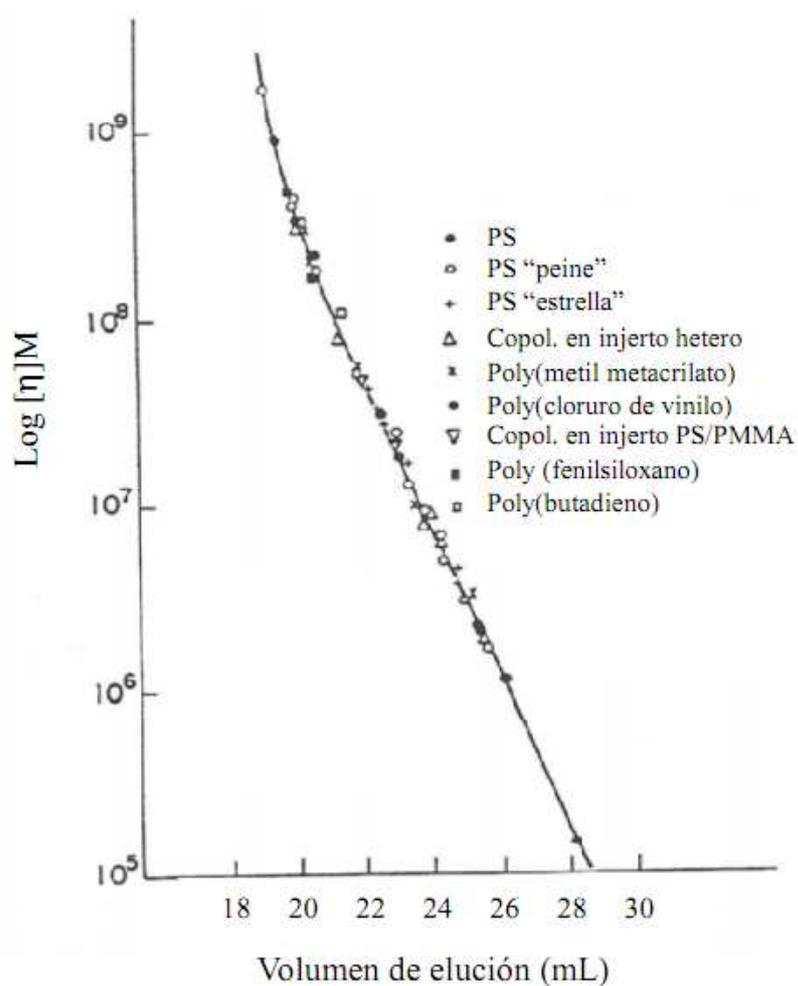
La curva de calibrado así obtenida es aplicable a muestras con la misma estructura química que los patrones, de manera que la relación entre la masa molecular y el volumen hidrodinámico, propiedad que determina la retención, sea la misma. Como en el caso de las poliolefinas es difícil conseguir patrones estrechos apropiados, se recurre a utilizar patrones de poliestireno (PS). Sin embargo, es necesario aplicar algún tipo de corrección, o procedimiento de conversión, para compensar la diferencia estructural, que provoca tiempos de retención mayores para un PS que para, por ejemplo, un PE de la misma masa

molecular, debido a la estructura más compacta del PS (mayor masa por unidad de longitud). Este tipo de calibración se denomina calibración convencional o GPC convencional, y es ampliamente utilizada, pese a sus limitaciones, debido a su sencillez, ya que sólo requiere un detector de concentración y patrones fácilmente disponibles.

Como detector de concentración, se ha utilizado históricamente el detector diferencial de índice de refracción (*differential refractive index detector*, DRI) y también el detector ultravioleta (UV). En aplicaciones para poliolefinas, se puede utilizar con mejores prestaciones un detector IR, seleccionando una longitud de onda apropiada que corresponda a una de las bandas de absorción de los enlaces C–H.

### ***b) Detección múltiple: viscosímetro y fotómetro de dispersión de luz láser***

La calibración convencional de GPC, en base a las masas moleculares, posee la limitación (ya mencionada) de ser sólo aplicable a muestras con la misma estructura que los patrones. Tal como se ha indicado, es posible en algunos casos superar esta limitación haciendo algunas suposiciones o aplicando correcciones semi-empíricas, siempre que las muestras sean de composición uniforme. Otra forma de superar estos problemas es aplicar el concepto de calibración universal, basada en el producto de la viscosidad intrínseca (IV ó  $[\eta]$ ) por la masa molecular ( $M$ ) (Figura 1.4). Este producto es proporcional al volumen hidrodinámico y básicamente independiente del tipo de estructura química o conformación. De esta manera, la misma curva de calibrado obtenida con un tipo de polímero es aplicable a otros muchos tipos, sin necesidad de suposiciones o correcciones adicionales [12].



**Figura 1.4.** Curva de calibración universal, obtenida a partir de diversos tipos de polímeros. El eje de ordenadas representa el logaritmo del producto de la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  por la masa molecular  $M$ .

Para la aplicación de la calibración universal, se debe añadir en línea un detector de viscosidad (viscosímetro) como segundo detector. Este detector produce una señal que es proporcional al producto de la viscosidad intrínseca del polímero por la concentración del mismo en la disolución. Como la concentración es medida con el primer detector (DRI, UV o IR), es posible obtener, mediante la combinación de los dos detectores, el valor de la

viscosidad intrínseca en función del volumen de retención. Con esta medida y la calibración del volumen hidrodinámico en función del volumen de retención, se obtiene la masa molecular correspondiente a cada valor de volumen de retención.

La MMD obtenida mediante este procedimiento es correcta, incluso en el caso de que el polímero posea variaciones estructurales a lo largo de la misma. Es el caso del LDPE que, en general presenta tanto fracciones lineales de baja masa molecular, como moléculas ramificadas localizadas preferentemente en las fracciones de masa molecular alta. Por este motivo, se denomina en ocasiones MMD *verdadera* a la distribución obtenida mediante calibración universal utilizando un viscosímetro en línea, en contraposición a la MMD *relativa* o convencional, obtenida mediante un único detector.

Además de permitir la calibración universal, la medida de la viscosidad intrínseca tiene interés en sí misma, ya que es una medida de la compactación de las moléculas en disolución, dándose en unidades de dL/g (inverso de la densidad).

El detector de dispersión de luz láser (*light scattering*, LS) permite la medida directa de la masa molecular en términos absolutos [13]. Es, por lo tanto, un complemento ideal para la técnica GPC que fracciona atendiendo, en primera instancia, a la masa molecular. Según son eluidas las distintas fracciones de polímero de las columnas, su masa molecular se determina de manera continua, eliminando la necesidad de la calibración basada en el tiempo de retención. Se obtiene una MMD denominada *absoluta*, que se supone es la más exacta de las que se pueden obtener mediante GPC. Sin embargo, el uso de este tipo de detector no está exento de dificultades prácticas, siendo crucial mantener la fase móvil libre de partículas

sub-micrométricas, que generan un ruido de fondo apreciable en este tipo de detectores.

Si se dispone de un detector de dispersión de luz multi-ángulo (*multi-angle light scattering*, MALS), es posible determinar además el tamaño promedio de las moléculas, a partir de la variación angular de la intensidad de luz dispersada.

Finalmente, se denomina GPC con triple detección al sistema que está equipado con detectores de concentración, viscosidad y dispersión de luz. La unión de los tres detectores proporciona información más completa y exacta sobre las muestras analizadas que cualquier otra combinación de detectores. Aunque esta combinación permite diversos esquemas de trabajo, en general se obtiene la MMD absoluta (mediante LS) y la medida de la viscosidad intrínseca (mediante el viscosímetro), en función de la masa molecular absoluta. Representando ambas magnitudes en escala doble logarítmica, se obtiene el gráfico de Mark-Houwink utilizado para estudiar la estructura y conformación molecular.

### ***1.2.2. Distribución de composiciones químicas***

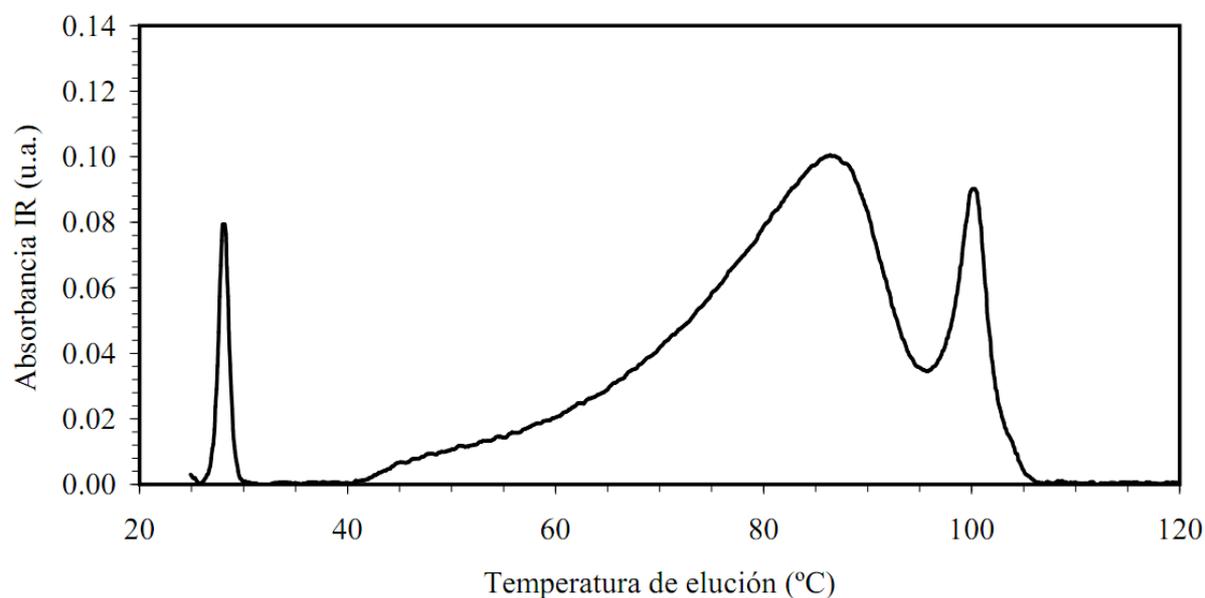
#### ***a) Técnicas basadas en la cristalización***

La caracterización estructural de poliolefinas con distribuciones amplias de composición química (todas salvo los homopolímeros sin ningún tipo de irregularidad) requiere, necesariamente, un proceso de fraccionamiento. Puesto que la composición química influye en la cristalinidad, parece razonable que las técnicas analíticas se basen en el fraccionamiento por cristalinidad [14].

El enfoque analítico inicial de más éxito fue el fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (*temperature rising elution fractionation*, TREF), popularizado por Wild et al. a finales de los años 1970 [15]. Desde entonces, ha sido una técnica muy utilizada, incluso hasta nuestros días, tanto en su versión de fraccionamiento preparativo, como en su versión analítica. Es interesante indicar que, en su origen, la técnica TREF condujo a la comprensión de la estructura del LLDPE en relación con los múltiples centros activos de los catalizadores tipo Ziegler.

El análisis TREF se asemeja a una separación en cromatografía líquida con una columna, un eluyente y un detector, o bien a un dispositivo de recogida de fracciones. Sin embargo, la separación no se produce por interacción del soluto con la columna, que está empaquetada con un material inerte. El relleno de la columna actúa únicamente como soporte sobre el que se produce la cristalización del polímero. El análisis requiere dos ciclos de temperatura (cristalización y disolución), lo que hace que el proceso de análisis sea extremadamente lento. Inicialmente, el polímero se carga en la columna totalmente disuelto y, en el primer ciclo, la temperatura de la columna se reduce lentamente hasta temperatura ambiente, o en ocasiones hasta temperaturas inferiores, por debajo de cero grados. Las distintas fracciones del material cristalizan sobre el soporte en el interior de la columna, sin caudal, según su cristalinidad definida por su composición química. En primer lugar, a las temperaturas más altas cristalizan las cadenas poliméricas más regulares (homopolímeros), a continuación aquéllas que contienen un número pequeño de irregularidades o defectos, como SCB y, a las temperaturas más bajas, las fracciones con mayor número de irregularidades, esto es, mayor cantidad de comonomero. Finalmente, queda en disolución la fracción amorfa del material no cristizable.

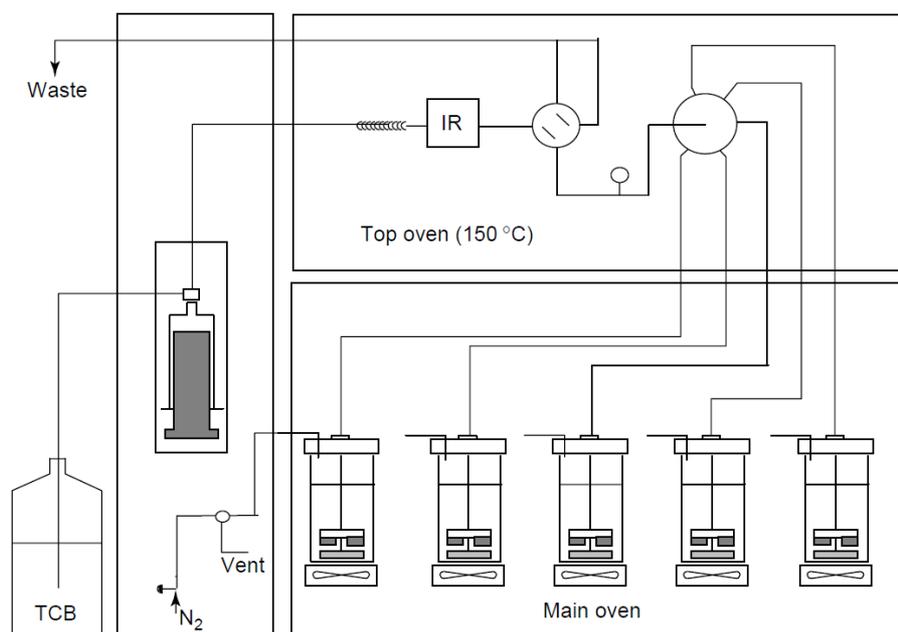
Es en el ciclo de cristalización cuando se produce la separación de las distintas fracciones, si bien esta separación no es efectiva hasta el ciclo de elución, que da nombre a la técnica. En este segundo ciclo, se eluyen las fracciones de polímero en orden inverso a la precipitación. Se pasa un caudal de disolvente por la columna, mientras la temperatura se incrementa lentamente. Si la salida de la columna se conecta a un detector de concentración, generalmente un detector IR, se obtiene una curva similar a un cromatograma que representa la CCD de la muestra, como se ilustra en la Figura 1.5. La fracción amorfa es eluida en primer lugar a la temperatura más baja, seguida de las fracciones menos cristalinas, mientras que las más cristalinas son eluidas a las temperaturas más altas, al final del fraccionamiento [16]



**Figura 1.5.** Análisis TREF de una muestra de LLDPE.

La técnica de análisis por fraccionamiento en cristalización (*crystallization analysis fractionation*, CRYSTAF), desarrollada por Monrabal y presentada en 1991 [17] como un método para acelerar el análisis de la CCD, comparte con TREF los mismos fundamentos de separación de acuerdo a la cristalinidad. La forma en que se realiza el análisis, utilizando un método de muestreo discontinuo, ofrece la posibilidad de automatizar la técnica y llevar a cabo el análisis simultáneo de múltiples muestras, lo cual aumenta el rendimiento. CRYSTAF permite analizar diez o más muestras al día, mientras que en el momento en que fue presentada, con la técnica TREF el análisis de una única muestra podía requerir varios días.

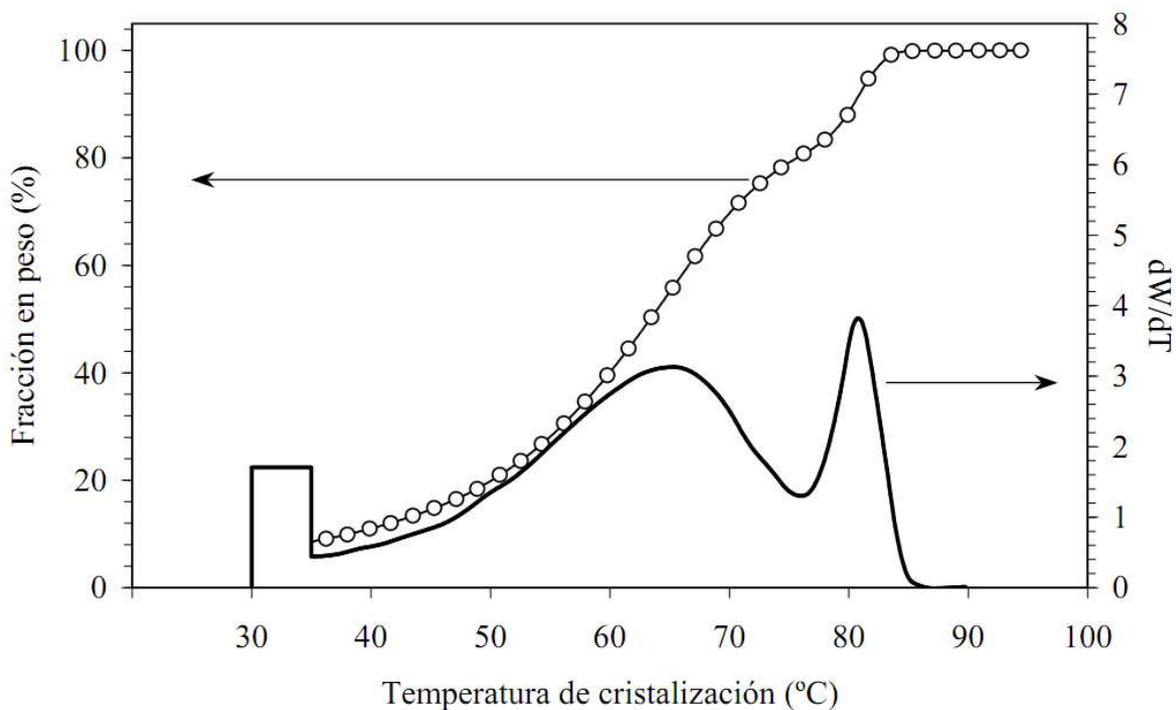
En la Figura 1.6, se muestra un esquema de un equipo CRYSTAF. El análisis se realiza sin necesidad de columna, en vasos de cristalización con agitación y sin ningún soporte. En primer lugar, se disuelve la muestra a una temperatura suficiente y, posteriormente, se monitoriza la concentración de la disolución de polímero durante la cristalización por disminución de la temperatura, siguiendo una rampa lenta de enfriamiento. La monitorización se realiza de manera discontinua tomando alícuotas de la disolución, a través de un filtro, y midiendo la concentración de las mismas mediante un detector IR.



**Figura 1.6.** Diagrama esquemático de un equipo CRYSTAF.

Las primeras medidas, tomadas a temperaturas por encima de cualquier cristalización, proporcionan una concentración constante igual a la concentración de la disolución de polímero inicial; al ir descendiendo la temperatura, llega un momento en el que las fracciones más cristalinas precipitan produciéndose una disminución de la concentración de la disolución. A continuación, y según sigue disminuyendo lentamente la temperatura, fracciones con más SCB (o menos cristalinas) precipitan de acuerdo a su contenido en SCB, continuando la tendencia descendente de la concentración medida, según baja la temperatura. La última medida, realizada a la temperatura más baja, representa la concentración de la fracción amorfa (que no ha cristalizado durante el análisis), denominada también “fracción soluble”.

De esta forma se obtiene una serie de medidas que, al ser normalizadas al valor 100%, representan la distribución porcentual de composición acumulada. Ajustando una curva a través de los puntos experimentales obtenidos y obteniendo su primera derivada, se llega a la CCD [14]. En la Figura 1.7 aparecen los resultados de un análisis CRYSTAF para una muestra de LLDPE, incluyendo los puntos experimentales, y las curvas suavizadas acumulada y derivada.



**Figura 1.7.** Resultados de un análisis CRYSTAF de LLDPE.

Un caso particular de CRYSTAF muy simplificado es el análisis de la fracción soluble o amorfa de poliolefinas mediante la técnica conocida como CRYSTEX [18]. Esta técnica se puede considerar como un CRYSTAF donde únicamente se miden el primer y último puntos (a la temperatura de disolución

total y a una temperatura próxima a la ambiente, a la que se produce la cristalización completa). El nombre de la técnica relaciona los conceptos CRYSTAF y extractables, ya que en CRYSTAF tiene lugar un proceso de extracción.

Tratando de aumentar el rendimiento de las técnicas de cristalización para la medida de la CCD, y acercarlo a las necesidades de los sistemas de síntesis de alto rendimiento para investigación en catalizadores, Monrabal desarrolló y patentó la técnica denominada fraccionamiento por cristalización y elución (*crystallization elution fractionation*, CEF) [19]. Esta técnica es muy similar a TREF en cuanto al equipamiento utilizado y al procedimiento, puesto que también incluye dos ciclos (cristalización y elución), pero combina la separación obtenida durante la cristalización con la obtenida durante la elución. Esta combinación, unida a unas columnas de dimensiones optimizadas (de nuevo inertes, sin interacción con la muestra), permite realizar hasta cerca de 50 análisis al día con una resolución aceptable, o bien el análisis con alta resolución en una fracción del tiempo requerido por los equipos de TREF modernos.

***b) Técnicas cromatográficas: cromatografía de interacción por gradiente de disolvente y por gradiente térmico***

Se han desarrollado varias técnicas cromatográficas para la caracterización de la composición química en poliolefinas, basadas en algún tipo de interacción con la fase estacionaria de la columna. Este tipo de separaciones son más eficientes, en tiempo y en consumo de disolventes, que las basadas en la cristalización, y permiten una mayor flexibilidad en el desarrollo de métodos optimizados para distintos tipos de poliolefinas. Sin embargo, la mayor ventaja

de estos métodos es que pueden aplicarse a poliolefinas tanto cristalinas como amorfas. Superan así las limitaciones de las técnicas basadas en la cristalización, que obviamente sólo funcionan con poliolefinas que presenten cierto grado de cristalinidad [20].

Inicialmente, se desarrolló un sistema cromatográfico capaz de separar mezclas de PE y PP mediante un mecanismo simple de precipitación y redisolución [21]. Posteriormente, se consiguió realizar separaciones cromatográficas basadas en la adsorción de poliolefinas en una columna empaquetada con partículas de carbono grafitico y su posterior desorción mediante un gradiente de disolventes, desde un mal disolvente a un buen disolvente (por ejemplo, decanol a 1,2,4-triclorobenceno, TCB). Este tipo de sistema se demostró, originalmente, para la separación de PP de diferentes tacticidades y HDPE [22], y a continuación se extendió con éxito a copolímeros de etileno con diversas  $\alpha$ -olefinas [23,24]. Un problema importante con este tipo de separaciones, todavía no resuelto, es el de la cuantificación, ya que debido a las fases móviles utilizadas en los gradientes, sólo es posible emplear detección por ELSD (detector evaporativo por dispersión de luz, *evaporative light scattering detector*). El inconveniente de este tipo de detector es que su respuesta no es lineal y además está influida por la composición de la propia fase móvil, e incluso por la naturaleza de la muestra.

Un enfoque alternativo al uso de gradientes de disolventes, desarrollado recientemente, combina la elución isocrática con un gradiente térmico [25]. En este caso, es posible utilizar los detectores comúnmente empleados para la caracterización de poliolefinas, principalmente el detector IR para la medida de

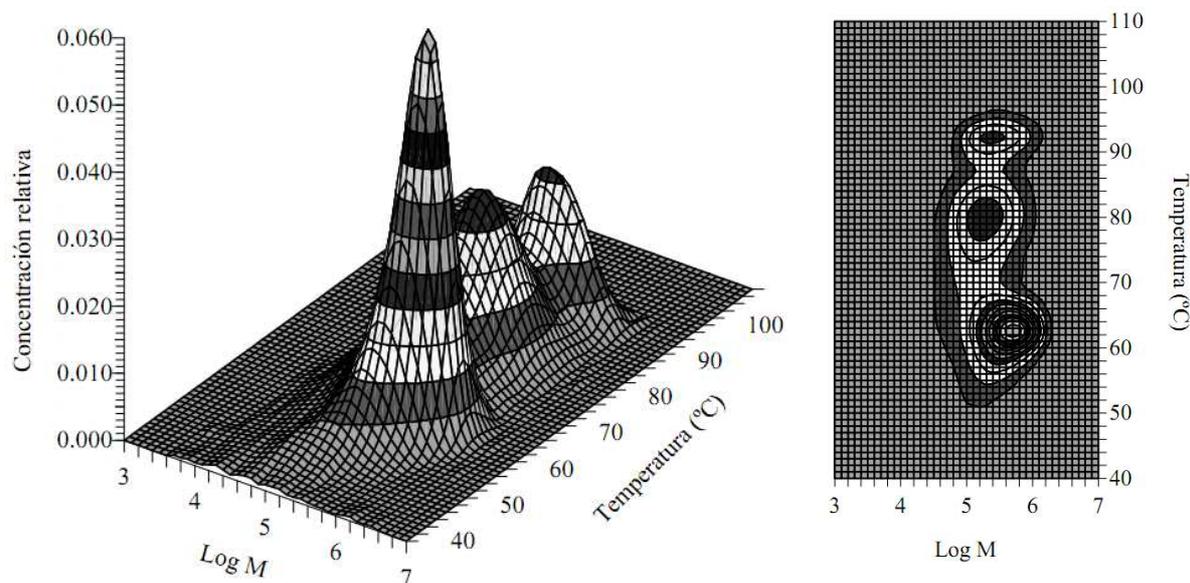
la concentración y la composición química, y también el viscosímetro y detector de LS para la estimación de la masa molecular.

En general, la resolución alcanzada con estos métodos cromatográficos es inferior a la de los métodos basados en la cristalización, aunque como se ha comentado, permiten la separación de materiales de cualquier composición química, incluso amorfos.

### ***1.2.3. Distribución bivariante masa molecular/composición***

Es posible el análisis de la distribución bivariante masa molecular/composición química, en poliolefinas, mediante el uso de equipos que combinan las técnicas TREF y GPC en línea. A principios de los años 80, se presentó un sistema de ese tipo [26] que alcanzó gran popularidad en Japón, pero con repercusión limitada en otros países, debido posiblemente a su gran complejidad intrínseca, que dificultaba su implementación como método de análisis de rutina. Posteriormente, se ha desarrollado un equipo comercial más sencillo y robusto, totalmente automatizado con un software de análisis más práctico, que se describe en el Capítulo 10 de esta Memoria [27].

El funcionamiento se basa en un primer fraccionamiento por TREF en el cual, tras una cristalización lenta del polímero en la columna, se obtienen fracciones a distintas temperaturas crecientes. Cada fracción es inyectada automáticamente en las columnas de GPC para obtener la MMD de dicha fracción, en principio homogénea en composición química y polidispersa en masa molecular. La combinación de las MMD obtenidas en todo el intervalo de temperaturas de análisis permite obtener la distribución bivariante del material, en forma de gráficos de contorno o de superficie tridimensional, como se presenta en la Figura 1.8 para el caso de un copolímero de PE de micro-estructura compleja.



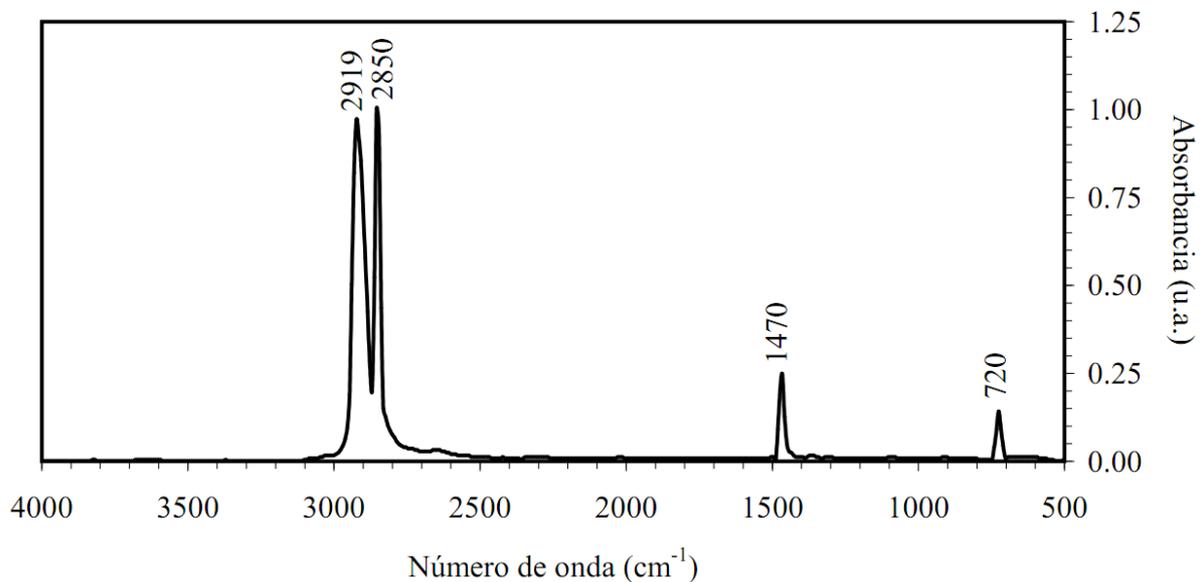
**Figura 1.8.** Resultados de un análisis de fraccionamiento cruzado TREF×GPC de un PE de micro-estructura compleja. Gráfico de superficie tridimensional (izquierda) y gráfico de contorno (derecha).

También se han desarrollado métodos de cromatografía exhaustiva a alta temperatura para este tipo de análisis bidimensionales, mediante la combinación de alguno de los sistemas cromatográficos para la separación según la composición química, descritos en el apartado anterior, con GPC en la segunda dimensión [28]. En este caso, se extiende el margen de aplicación hasta las poliolefinas no cristalizables, y además, dado que la segunda dimensión es isocrática, la detección no presenta gran dificultad. Estos métodos, sin embargo, son bastante más complicados de implementar que la combinación TREF×GPC, en relación a la selección de fases móviles y condiciones de análisis, amén de los mayores requerimientos en cuanto a equipamiento.

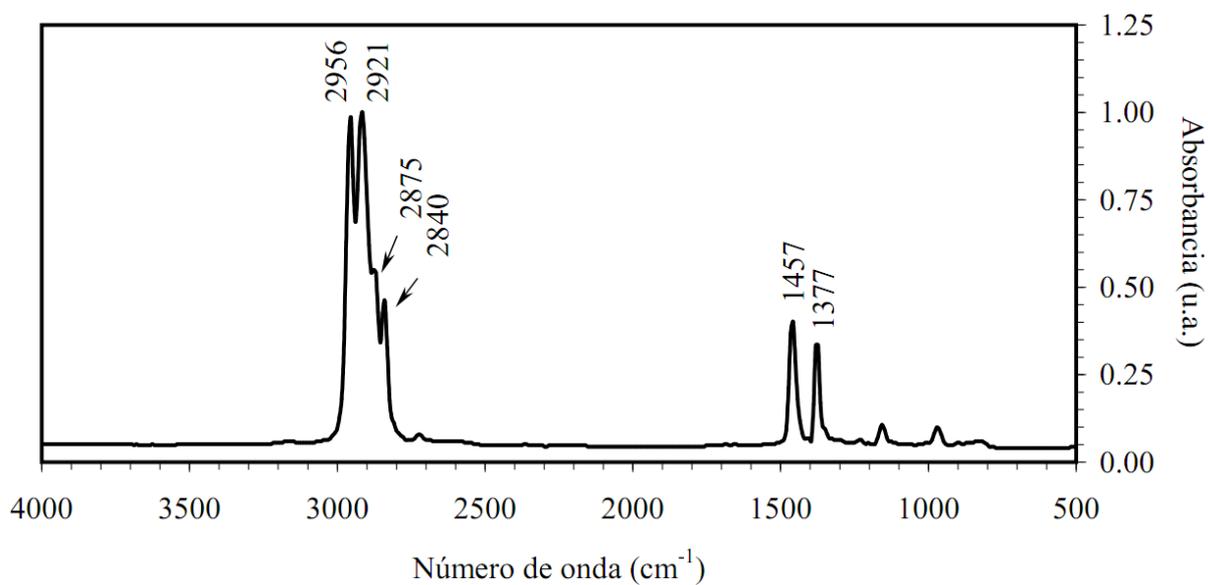
### 1.3. Detector de infrarrojos basado en filtros de interferencia

La espectroscopía IR es una técnica muy utilizada para la caracterización de polímeros, como herramienta cualitativa de identificación del tipo de polímero o componentes en mezclas o en copolímeros [29]. También puede proporcionar información cuantitativa a través de la aplicación de la ley de Beer [30], que relaciona la absorbancia con la concentración. En general, se aplica a muestras sólidas en forma de película delgada, siendo las aplicaciones de estos métodos innumerables. En la actualidad, los detectores IR tipo transformada de Fourier (*Fourier transform infrared*, FTIR), que permiten la medida de espectros completos, son utilizados casi de manera exclusiva, si bien detectores de filtros que proporcionan medidas de absorbancia en algunas longitudes de onda seleccionadas resultan más apropiados para algunas aplicaciones concretas.

Las aplicaciones de detectores IR en análisis cromatográfico, utilizando celdas de flujo, son muy limitadas debido a la gran absorbancia que presentan las fases móviles y las pequeñas concentraciones de analito disponibles tras la separación. Uno de los pocos casos donde es posible la utilización de detección IR con éxito en cromatografía líquida es en GPC, por tratarse de una cromatografía isocrática, aunque únicamente con fases móviles suficientemente transparentes [31]. El análisis de poliolefinas es uno de estos afortunados casos, dado que las fases móviles habituales son suficientemente transparentes en la región del IR, donde se produce absorción debida a la tensión de los enlaces C–H de los grupos que las constituyen.



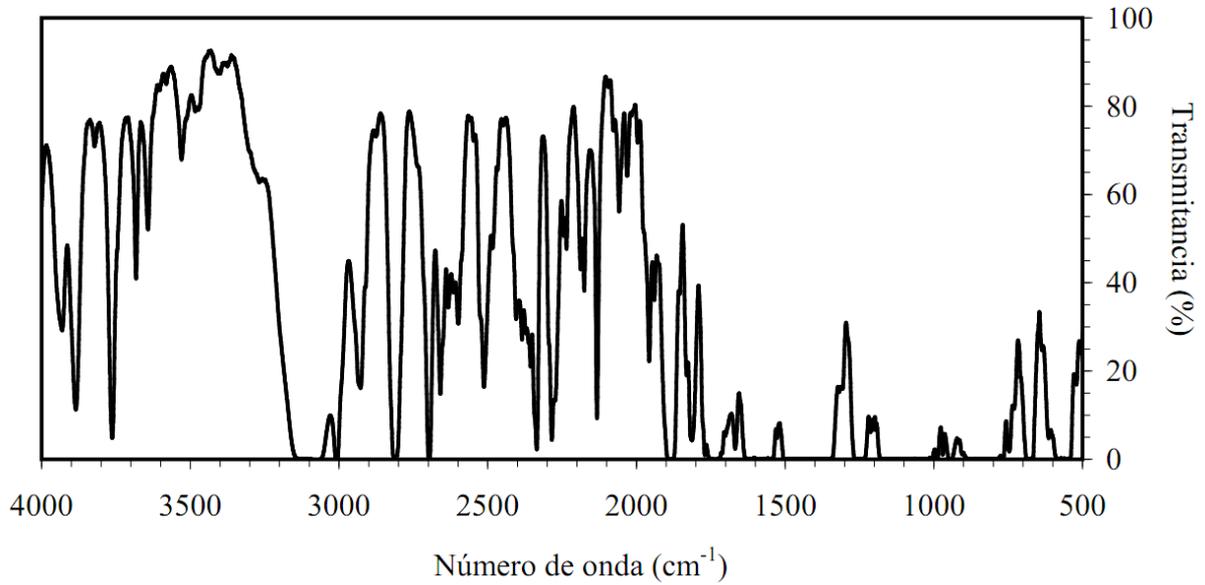
**Figura 1.9.** Espectro de un film de PE de alta densidad (HDPE).



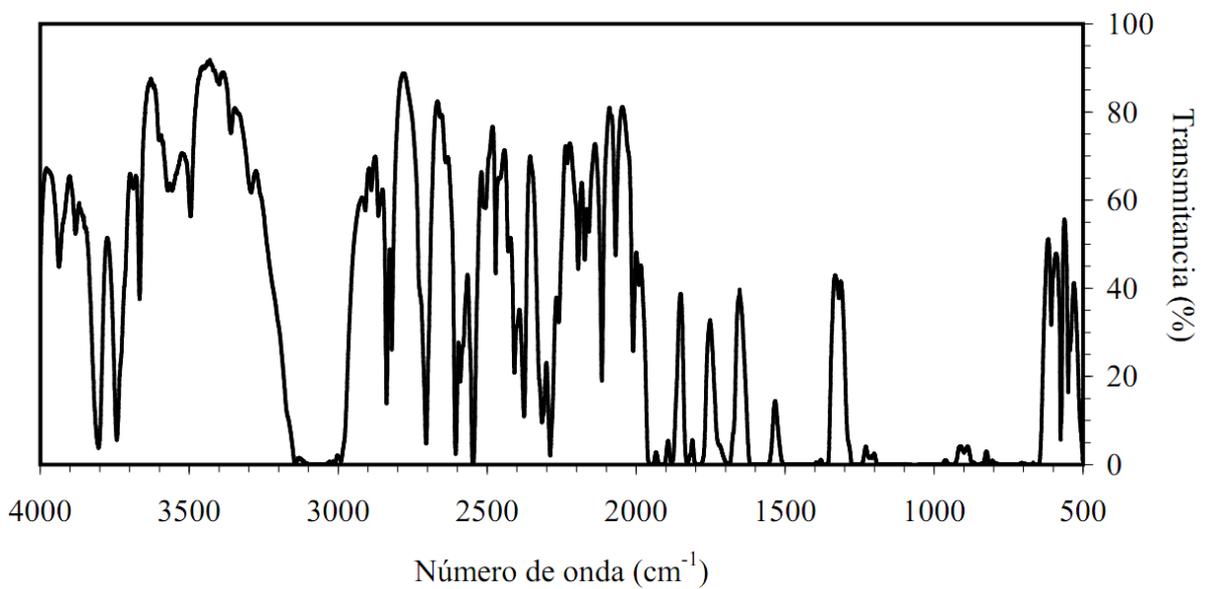
**Figura 1.10.** Espectro de un film de PP homopolímero.

Las poliolefinas presentan picos de absorción debidos a los grupos metileno y metilo. En las Figuras 1.9 y 1.10, se presentan espectros de homopolímeros de PE (tipo HDPE) y de PP, donde se pueden identificar dichas bandas. En el caso del HDPE, formado casi exclusivamente por grupos metileno, las únicas bandas de absorción que presenta son las de tensión y torsión de CH<sub>2</sub>. En la Figura 1.9, las tensiones asimétrica y simétrica del CH<sub>2</sub> aparecen a 2919 y 2850 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Otras bandas menores aparecen en torno a 1470 y 720 cm<sup>-1</sup>. En el caso del PP (Figura 1.10), también se aprecian dichas bandas de tensión asimétrica y simétrica del CH<sub>2</sub> que aparecen a 2921 y 2840 cm<sup>-1</sup>, junto a otras bandas igualmente intensas debidas a la tensión asimétrica y simétrica de los grupos CH<sub>3</sub> a 2956 y 2875 cm<sup>-1</sup>. Existen otras bandas a 1457 y 1377 cm<sup>-1</sup>, que no son útiles, como veremos, debido a la fuerte absorción de las fases móviles utilizadas. Aunque las poliolefinas también contienen una proporción importante de grupos metino, éste es difícil de determinar mediante el espectro IR [32].

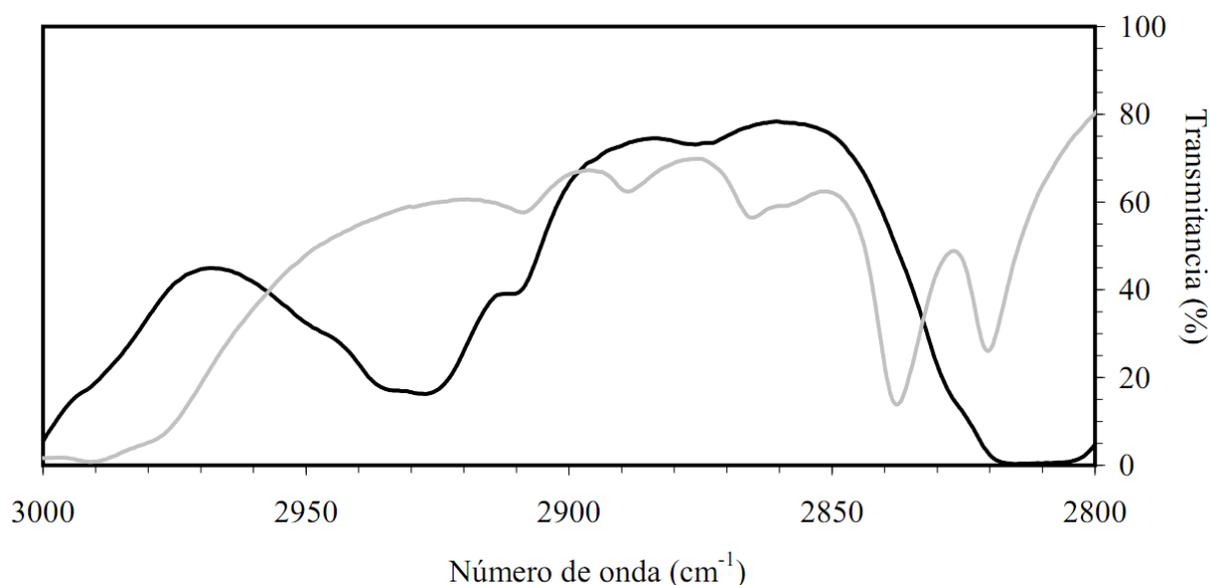
En cuanto a la fase móvil, los dos disolventes más utilizados en las técnicas de caracterización de poliolefinas en disolución son el TCB y el *o*-diclorobenceno (*o*DCB). Los espectros de transmisión de ambos son bastante complejos, con multitud de bandas totalmente opacas, combinadas con bandas más transparentes, como puede verse en las Figuras 1.11 y 1.12. Por otro lado, presentan una ventana con suficiente transmisión en la región de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup>, como se observa en la Figura 1.13. Se han utilizado también, con éxito, otros disolventes de mayor transparencia en el IR, como es el caso del tetracloroetileno [33], si bien su uso no se ha extendido debido a problemas de toxicidad.



**Figura 1.11.** Espectro de transmitancia de TCB (camino óptico de 1.5 mm).



**Figura 1.12.** Espectro de transmitancia de oDCB (camino óptico de 1.5 mm).



**Figura 1.13.** Detalle de los espectros de transmitancia de TCB (en negro) y oDCB (en gris), en el intervalo 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$  (camino óptico de 1.5 mm).

De la bibliografía se desprende el interés del uso de los detectores IR para el análisis de poliolefinas a alta temperatura, específicamente cuando se acoplan a técnicas de separación como GPC. Este tipo de detección permite la medida de la concentración de la muestra y el análisis de su composición química. Ya en los años 70, se describió el uso de un detector IR no dispersivo para el análisis de poliolefinas mediante GPC, presentándose como la alternativa más versátil y práctica para la detección de la masa y el análisis de la composición química [34]. Se ha descrito también el acoplamiento en línea de detectores IR dispersivos de banda única o de filtros [35], para el análisis de copolímeros que, o bien requieren múltiples inyecciones de la muestra, o bien el acoplamiento de dos detectores en serie para adquirir los datos de absorbancia correspondientes a dos bandas distintas, lo cual limita su aplicación práctica.

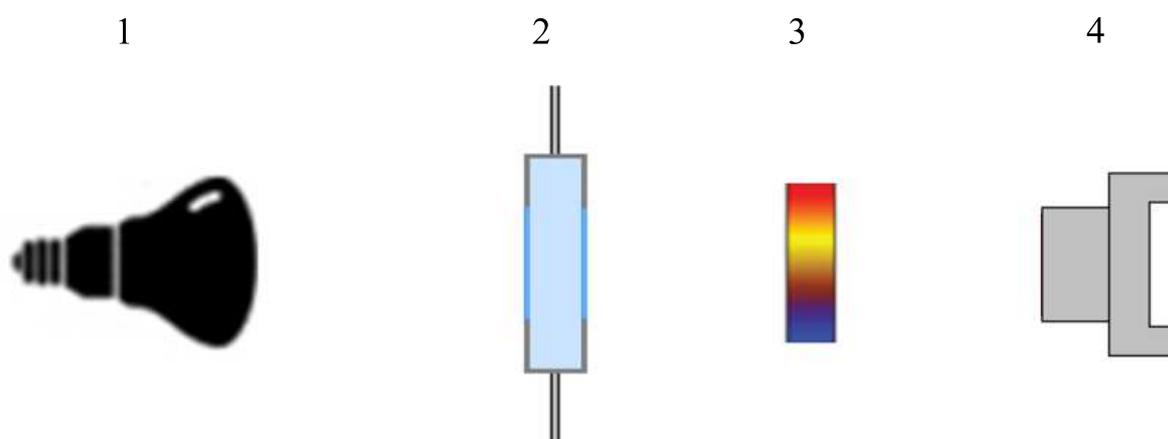
Recientemente, se han desarrollado nuevos detectores IR basados en filtros ópticos de interferencia con capacidad para adquirir la señal a varias longitudes de onda, simultáneamente [36–38], dirigidos a la caracterización de poliolefinas. En el apartado 1.3.5, se describen con algún detalle los dos detectores IR de filtros utilizados en los trabajos expuestos en esta Memoria, y a lo largo de la misma, se estudian diversos aspectos importantes de su aplicación a la caracterización de poliolefinas.

### ***1.3.1. Principios de operación de un detector IR de filtros***

La detección mediante IR (espectroscopía de absorción molecular en el IR) se basa en la medida de la absorbancia ( $A$ ) de disoluciones de polímero, en una celda de flujo con un camino óptico  $l$ , que se define como:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (1.1)$$

siendo  $T$  la transmitancia, y  $P_0$  y  $P$  las potencias ópticas tras la celda de medida, cuando ésta contiene disolvente puro y la disolución de polímero, respectivamente. Los detectores IR de filtros generan medidas en tensión eléctrica (voltios), proporcionales a las potencias ópticas recibidas, por lo que en la Ecuación (1.1) se utilizan dichas tensiones para calcular la absorbancia.



**Figura 1.14.** Esquema genérico de un detector IR de filtros.

El esquema básico general de un detector de filtros es el presentado en la Figura 1.14. Consta de una fuente de luz IR de banda ancha (1), que emite radiación en todo el intervalo de longitudes de onda de interés potencial. La radiación atraviesa una celda de flujo (2), con ventanas transparentes y de camino óptico fijo (entre 1 y 2.5 mm), que posee conexiones para su acoplamiento a la salida de la columna de separación o a otros detectores, y en general, a cualquier otro instrumento. El elemento clave de este tipo de detectores es el conjunto de filtros (3), cada uno de los cuales selecciona una banda estrecha, normalmente de 20 a 200 nm de anchura, sintonizada a la longitud de onda de interés, donde se produce la absorción debida a alguno de los grupos funcionales de la muestra de polímero. Detrás de los filtros, se ubica un detector de radiación IR no selectivo (4), que puede ser de tipo térmico o semiconductor.

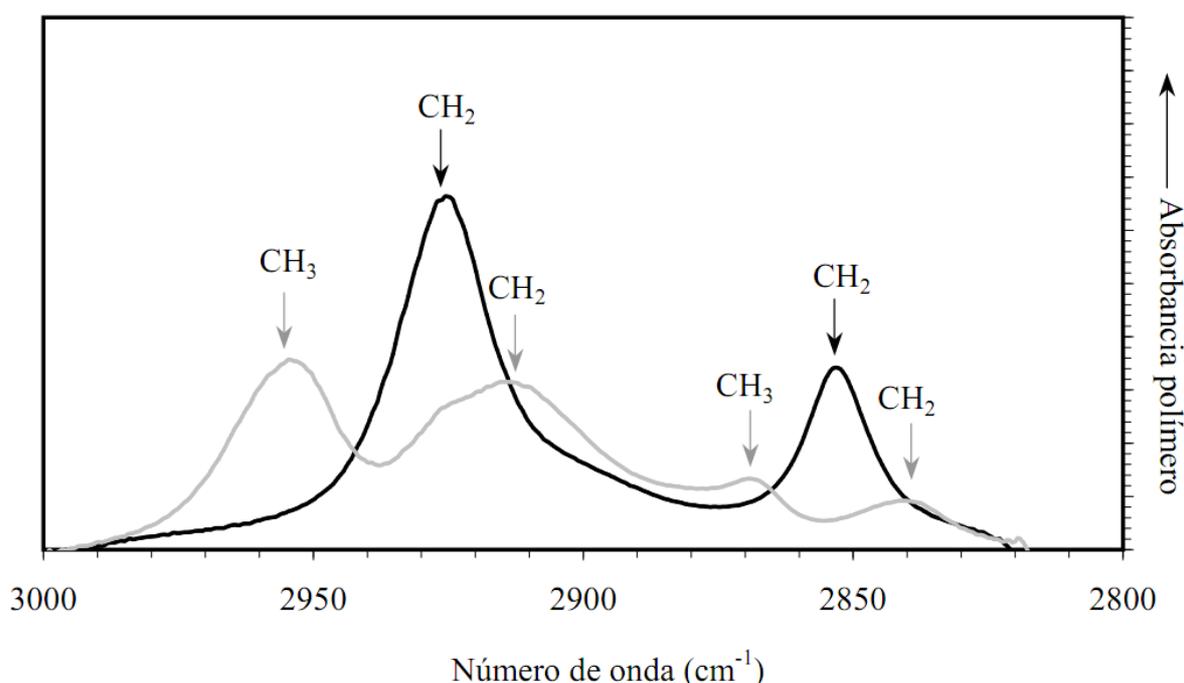
### ***1.3.2. Medida de la concentración y de la composición química en muestras de poliolefinas***

La cuantificación mediante detección IR se basa en la aplicación de la ley de Beer, que establece que la concentración de analito está relacionada linealmente con la absorbancia. En el caso que nos ocupa, la escribiremos de acuerdo a la ecuación:

$$A = FR \times c \quad (1.2)$$

siendo  $c$  la concentración de polímero y FR el denominado “*factor de respuesta*” del detector, proporcional al camino óptico (que supondremos fijo) y a la absorptividad molar de la muestra para la longitud de onda a la que se realiza la medida. En los detectores de filtros, no se realizan medidas de absorbancia a longitudes de onda discretas, sino en bandas relativamente estrechas que son seleccionadas por dichos filtros ópticos. Este hecho puede dar lugar a cierta no linealidad en la respuesta y, efectivamente, es así cuando las concentraciones de polímero son suficientemente altas, como se verá en el Capítulo 9. En la mayoría de casos, sin embargo, la concentración de polímero se mantiene a niveles bajos, dentro del intervalo de linealidad.

En la Figura 1.15, se ha ampliado la región donde aparecen los picos de absorción debidos a los grupos metileno y metilo presentes en las poliolefinas, que además coincide con una ventana suficientemente transparente en el disolvente. Utilizando un filtro óptico que deje pasar la radiación IR en toda esta región, es decir, con una anchura de unos 200 nm, se obtiene la respuesta total de todos los enlaces C–H, que es proporcional a la concentración total de poliolefina.



**Figura 1.15.** Espectros de absorbancia de homopolímeros de PE (línea negra) y PP (línea gris) en disolución en TCB a 140°C. Únicamente son visibles los picos debidos a la tensión de grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) en el caso del PE, mientras que en el caso del PP se observan picos de absorción debidos a ambos grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) y metilo ( $\text{CH}_3$ ).

La señal de absorbancia de CH total así obtenida se utiliza como medida de la concentración y es prácticamente independiente del tipo de poliolefina analizado. En el Capítulo 6, se estudia este tipo de medida de concentración y la influencia que sobre la misma tienen, tanto la composición química de la muestra como la fase móvil empleada.

Por otro lado, utilizando filtros de paso de banda sustancialmente más estrechos, del orden de 20 a 40 nm, centrados en alguno de los picos debidos a los grupos metileno o metilo, es posible obtener señales de absorbancia con sensibilidad mayor al PE o al PP, respectivamente. Combinando dichas señales de absorbancia, por ejemplo, mediante un cociente, se tiene una medida que permite discriminar el tipo de polímero, e incluso cuantificar la composición en caso de tratarse de una mezcla o de una muestra de copolímeros. En los Capítulos 3 y 4 de esta Memoria, se trata con amplitud la medida de la composición química mediante el detector IR de filtros en copolímeros de poliolefinas.

### ***1.3.3. Comparación con el detector de índice de refracción***

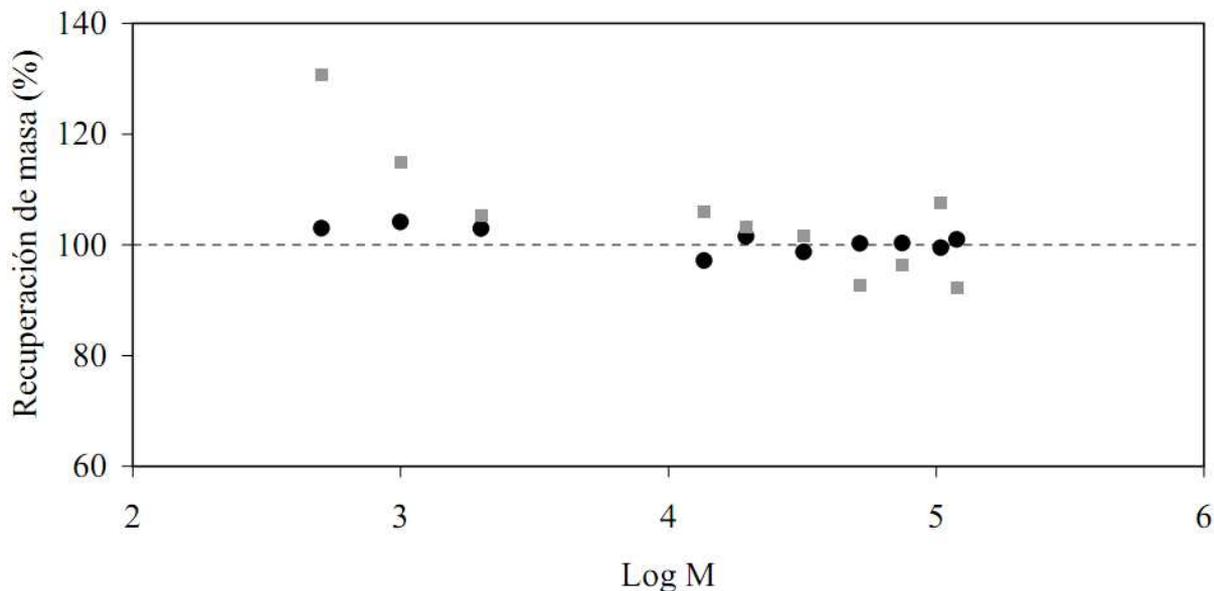
Tradicionalmente, se ha venido empleando el detector DRI como detector de concentración en GPC, incluyendo el caso particular de GPC de alta temperatura de poliolefinas. Además de los motivos históricos (el desarrollo de equipos GPC estuvo inicialmente ligado a la existencia de dicho detector [39]), su respuesta universal y la ausencia de otros detectores para esta aplicación explican su adopción por la mayoría de fabricantes de equipos.

Este tipo de detectores se basa en la medida del desplazamiento que sufre un haz de luz colimado, al atravesar la interfase entre dos semiceldas: una conteniendo la fase móvil pura, y la otra, la disolución de polímero. La

diferencia en índice de refracción entre ambas causa un desplazamiento proporcional a la concentración del soluto. A diferencia de lo que ocurre en IR, se trata de una medida no específica, lo cual supone una ventaja para su aplicación a cualquier tipo de muestras, pero también un inconveniente ya que sufre interferencias o perturbaciones debidas a cualquier factor que altere el índice de refracción. Por este motivo, el detector DRI es extremadamente sensible a variaciones en la fase móvil y a los cambios de presión y de temperatura, entre otros factores.

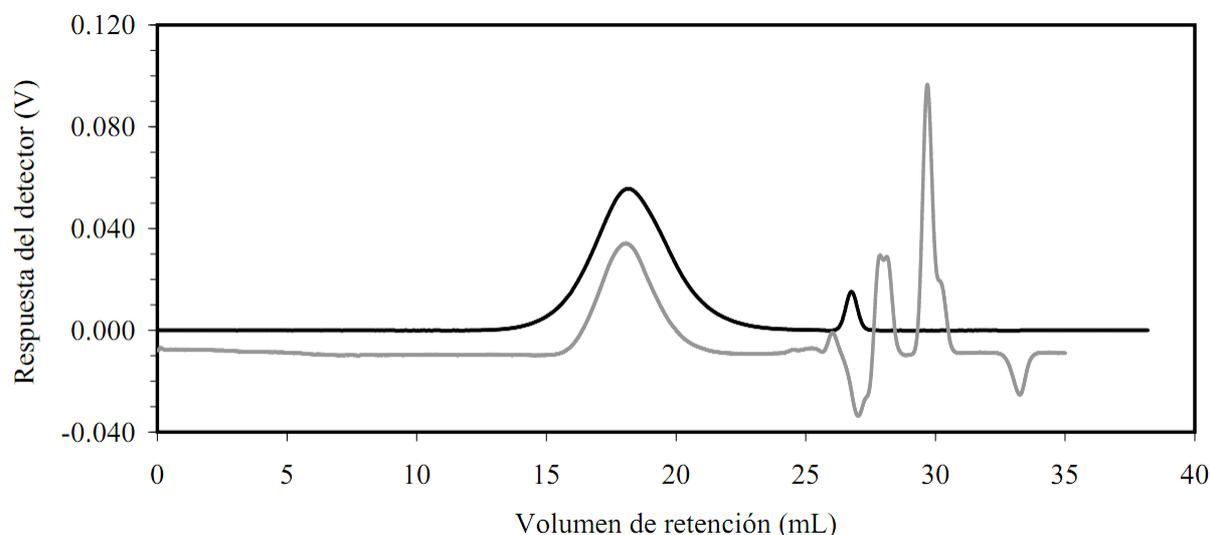
Dado que tanto el detector IR como el DRI son detectores lineales de concentración, en general, las medidas de la MMD de poliolefinas obtenidas mediante ambos son equivalentes. Sin embargo, pueden aparecer diferencias en los resultados de los análisis de oligómeros o de polímeros con una fracción importante de bajas masas moleculares, ya que la respuesta del DRI puede cambiar bastante para valores bajos de masa molecular [40], mientras que la respuesta del IR es más estable, como se aprecia en la Figura 1.16.

En su uso como detector de concentración, el detector IR supera al DRI en cuanto a rapidez de estabilización, estabilidad de la línea base, y ausencia de picos espurios relacionados con la inyección, que son habituales en los cromatogramas obtenidos mediante DRI. Este último efecto se ilustra en la Figura 1.17, en la que aparecen una serie de picos positivos y negativos al utilizar detección DRI, a partir del volumen de retención 25 mL, mientras que en el caso del IR sólo se ve un pico en esa zona, debido al marcador de caudal que es necesario añadir.



**Figura 1.16.** Estudio de la respuesta de los detectores DRI (cuadrados grises) e IR (círculos negros) a PE de distintas masas moleculares. La respuesta del DRI tiende a incrementarse de manera notable para  $M < 1000$ . *Datos de DRI obtenidos por el Laboratorio de Tecnología de Polímeros (LATEP) de la URJC.*

Por otro lado, cabe señalar que en el caso del DRI, las muestras pueden dar lugar a picos negativos o positivos, según sea su índice de refracción inferior o superior al de la fase móvil, mientras que los picos de absorbancia obtenidos con un detector IR son siempre positivos.



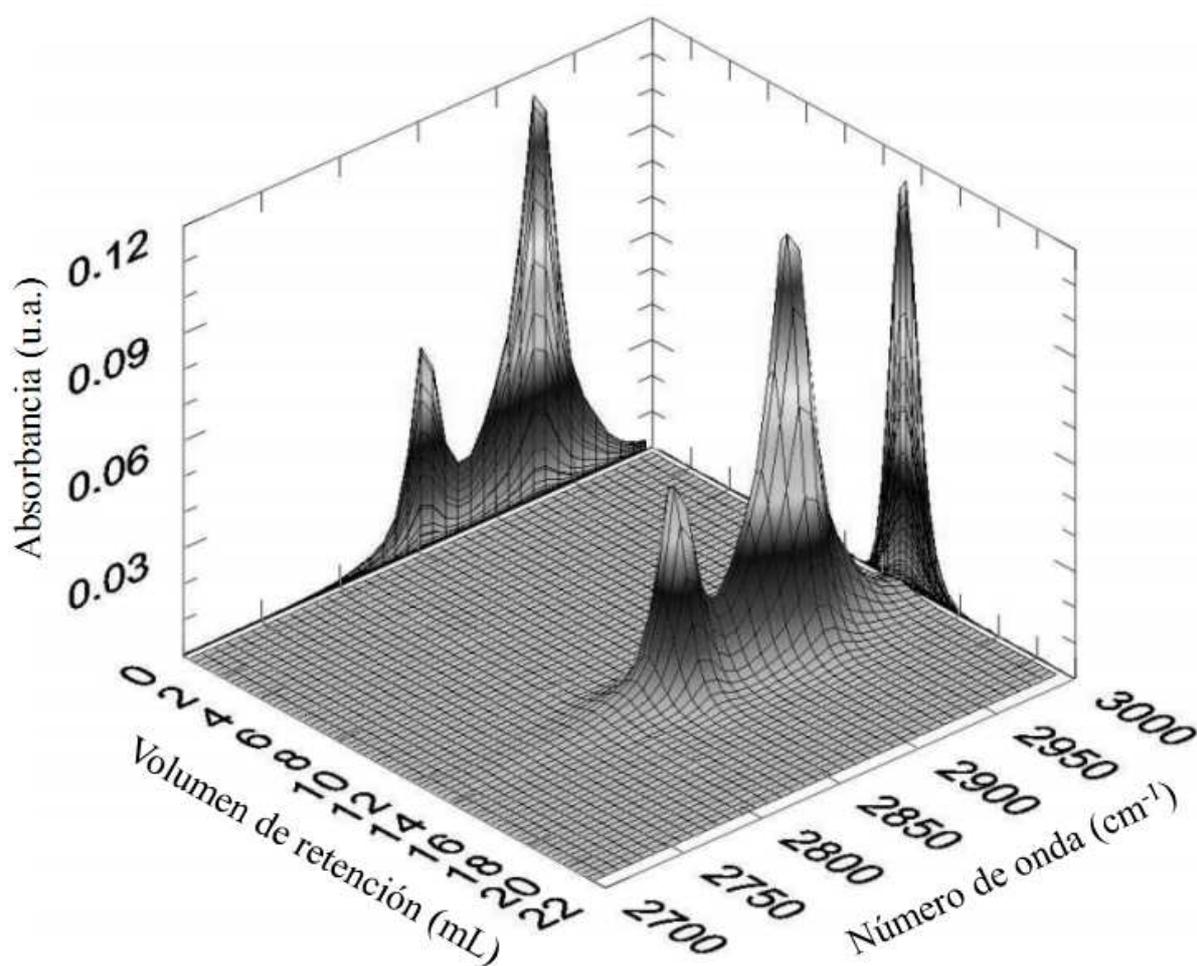
**Figura 1.17.** Cromatogramas obtenidos para una muestra de PE utilizando un detector DRI (gris) y un detector IR (negro).

#### **1.3.4. Uso del detector FTIR**

En los años 90, varios autores describieron el acoplamiento de detectores FTIR a GPC de alta temperatura, haciendo uso de líneas de transferencia y celdas de flujo, mantenidas también a alta temperatura. En dichos trabajos, se hacía uso del cociente de absorbancias de las bandas de los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{CH}_2$ ), para determinar el número de grupos metilo por cada mil átomos de carbono totales ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  o frecuencia de grupos metilo) [41], o el cociente de la absorbancia de la banda del  $\text{CH}_3$  frente a la absorción total del enlace C–H [42]. Posteriormente, la disponibilidad de herramientas informáticas adecuadas ha permitido la aplicación de técnicas más elaboradas, como PLS (*partial least squares*), al análisis de los espectros adquiridos, a fin de reducir los límites de

detección, a costa de utilizar conjuntos de muestras de entrenamiento grandes (entre 30 y 100 muestras) [43,44].

El detector FTIR permite la adquisición de espectros completos a lo largo de la separación GPC, generando datos como los presentados en la Figura 1.18, donde se representan espectros medidos cada 10 s, entre 2700 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 1.18.** Análisis por GPC-FTIR.

Con el detector FTIR, a diferencia del detector IR de filtros, no se obtienen directamente cromatogramas a las longitudes de onda o bandas estrechas de interés, sino la información espectral completa en función del volumen de retención en forma de una matriz de datos. A partir de dicha matriz, es posible extraer cromatogramas equivalentes a las longitudes de onda de interés (por ejemplo, en los picos asociados a los grupos metilo y metileno), o bien tratar todos los datos en cada espectro mediante un modelo PLS para obtener una estimación de la composición química, en forma de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ .

Con FTIR, con el fin de incrementar la sensibilidad, se utiliza usualmente nitrógeno líquido para enfriar el detector, lo cual supone un cierto inconveniente práctico, ya que para secuencias automáticas limita el tiempo de análisis disponible al consumo de dicho nitrógeno líquido. Este hecho, unido a la mayor complejidad en el procesado de los datos, hacen que los detectores IR de filtros resulten más prácticos.

### ***1.3.5. Detectores de filtros: IR4 e IR5-MCT***

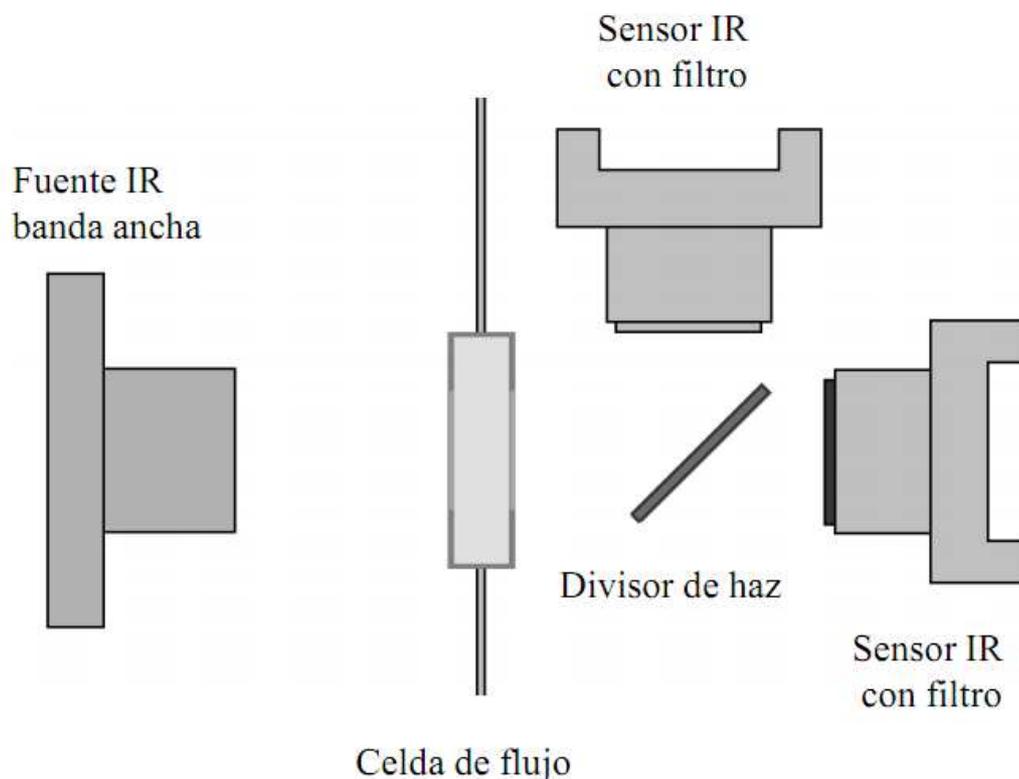
En los trabajos incluidos en esta Memoria, se estudian diversos aspectos de los detectores IR de filtros en su aplicación al análisis de poliolefinas. Se ha trabajado con dos tipos o modelos de detector (IR4 e IR5-MCT, fabricados por PolymerChar, Paterna), con diferencias significativas en cuanto a la tecnología de los componentes que integran y a su estructura, aún manteniendo el esquema general presentado en la Figura 1.14.

El detector IR de filtros denominado IR4 fue desarrollado por Polymer Char a mediados de los años 1990, como detector de concentración total de poliolefinas (absorbancia total de tensión de los enlaces C-H en  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ), para los equipos CRYSTAF. Posteriormente, su uso se extendió a otros

equipos de la compañía, incluyendo TREF, CRYSTEX, GPC y CFC, y se fabricó una versión externa que se puede acoplar a cualquier equipo de laboratorio. Su margen de aplicaciones se amplió al desarrollar la capacidad de medir absorbancias a una segunda longitud de onda (por ejemplo, en la banda de los grupos carbonilo a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , o metilo a  $2960\text{ cm}^{-1}$ ) [36].

El detector IR4 contiene sensores de radiación IR piroeléctricos. Estos sensores son de tipo térmico y responden a cambios en la temperatura. Están constituidos por un cristal de material piroeléctrico, que posee unos dipolos eléctricos permanentes, los cuales cambian de polaridad ante cambios de temperatura. Este cambio de polaridad es transformado en señales eléctricas que son procesadas por la electrónica asociada, generando una señal que es proporcional a la magnitud del cambio en la radiación IR recibida. Siendo sensibles a la temperatura, estos detectores no son selectivos respecto a la longitud de onda de la radiación IR y presentan una respuesta espectral bastante plana. Este tipo de tecnología es utilizada, también, en los detectores FTIR de menores prestaciones.

El esquema óptico del detector IR4 se presenta en la Figura 1.19. La fuente de luz es una lámpara IR de baja inercia, que es pulsada eléctricamente diez veces por segundo, de manera que la radiación primaria se genera de forma discontinua y puede ser detectada por los sensores piroeléctricos. La radiación de esta lámpara especializada está centrada fundamentalmente en el IR, siendo muy poca la radiación en el visible, de un color rojizo poco intenso.



**Figura 1.19.** Esquema de un detector IR4.

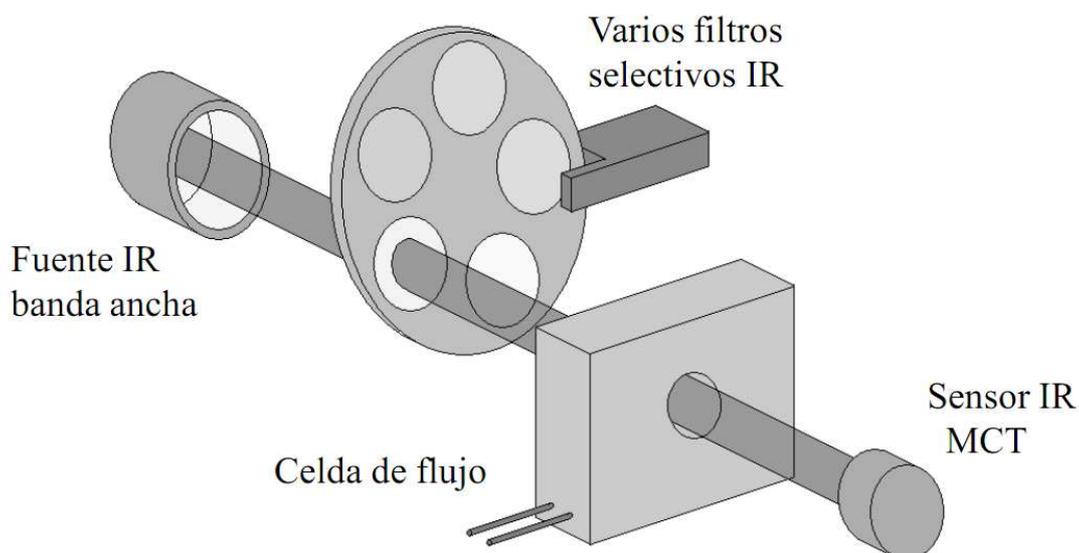
Frente a la fuente de IR se ubica la celda de medida, con ventanas transparentes al IR, y tras la celda, se coloca un divisor de haz, dispuesto en un ángulo de  $45^\circ$  respecto de la dirección del haz de luz, el cual deja pasar aproximadamente el 50% de la radiación y refleja lateralmente otro 50%. Cada uno de los dos semihaces así creados se dirige a un sensor piroeléctrico, atravesando un filtro óptico apropiado que se integra como ventana en el encapsulado del propio sensor. En este esquema, no hay partes móviles y se pueden medir dos señales de absorbancia diferentes de manera totalmente simultánea a las longitudes de onda o bandas estrechas elegidas. En su

configuración estándar, el detector en posición frontal es utilizado como medida de la concentración total de poliolefina, mediante un filtro que cubre toda la región donde existen picos de absorción debidos a la tensión de los enlaces C–H. En la posición lateral, se puede disponer de un sensor con filtro de referencia, que selecciona una banda en la región donde el polímero no absorbe, y es utilizado únicamente como medida de la cantidad de luz, para compensar los efectos externos (envejecimiento de la lámpara, factores ambientales, ensuciamiento de las ventanas de la celda, etc.), y así obtener una señal de medida de la concentración más estable.

La segunda opción es montar un sensor con un filtro específico sensible a los grupos metilo de las poliolefinas. De esta manera, el detector trabaja, simultáneamente, como detector de concentración total y de composición química.

Con posterioridad, Polymer Char desarrolló el detector denominado IR5-MCT, concebido como un detector IR de filtros externo, de altas prestaciones, para ser acoplado a equipos GPC de alta temperatura [37]. El esquema del detector IR5-MCT, con sus componentes básicos, se presenta en la Figura 1.20. En este detector, la fuente de luz es una lámpara halógena de alta potencia, que se mantiene encendida de manera constante. Este tipo de lámpara genera una luz amarilla bastante intensa, cuyo espectro de radiación se extiende hasta el IR. Delante de la fuente de luz, se ha colocado un carrusel con varios filtros ópticos selectivos (hasta cinco), que gira a velocidad constante de 1000 revoluciones por minuto. De esta manera, es posible seleccionar radiación IR a distintas longitudes de onda de manera secuencial. Dado que la velocidad de giro es rápida, comparada con la escala de tiempo de las medidas (los análisis cromatográficos se extienden durante varios

minutos), los cromatogramas de absorbancia obtenidos en el procesado de datos posterior se pueden considerar simultáneos.



**Figura 1.20.** Esquema de un detector IR5-MCT

En el detector IR5-MCT estándar, se incluye un filtro óptico de selección para la medida de la concentración total de C–H (del mismo tipo que el descrito para el IR4), y dos filtros más estrechos sintonizados en los picos de absorbancia, debidos a los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . Estos dos últimos generan cromatogramas de absorbancia con mayor sensibilidad hacia cada uno de dichos grupos, y su combinación en un cociente permite la medida de la proporción o frecuencia de grupos  $\text{CH}_3$  en la cadena del polímero, de la que se deduce la composición química del mismo. Se incluye, además, un filtro de referencia que mide la absorbancia en una banda donde no hay absorción de poliolefina, que se utiliza para compensar efectos externos y disminuir el ruido

de las otras señales. Aún queda libre una quinta posición para otro filtro, que puede ser utilizado en alguna aplicación adicional.

Tras la rueda de filtros, se ubica la celda de medida, y finalmente, el elemento sensor, que en este detector es de tipo semiconductor. El material del sensor es una combinación de mercurio, cadmio y telurio (MCT), optimizado por el fabricante para obtener la mayor respuesta en la banda de interés, alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A diferencia de los sensores de tipo térmico, como los piroeléctricos, los sensores basados en semiconductores aumentan su sensibilidad al bajar su temperatura de trabajo, por lo que se incluye un elemento refrigerador termoeléctrico (Peltier) en el mismo encapsulado.

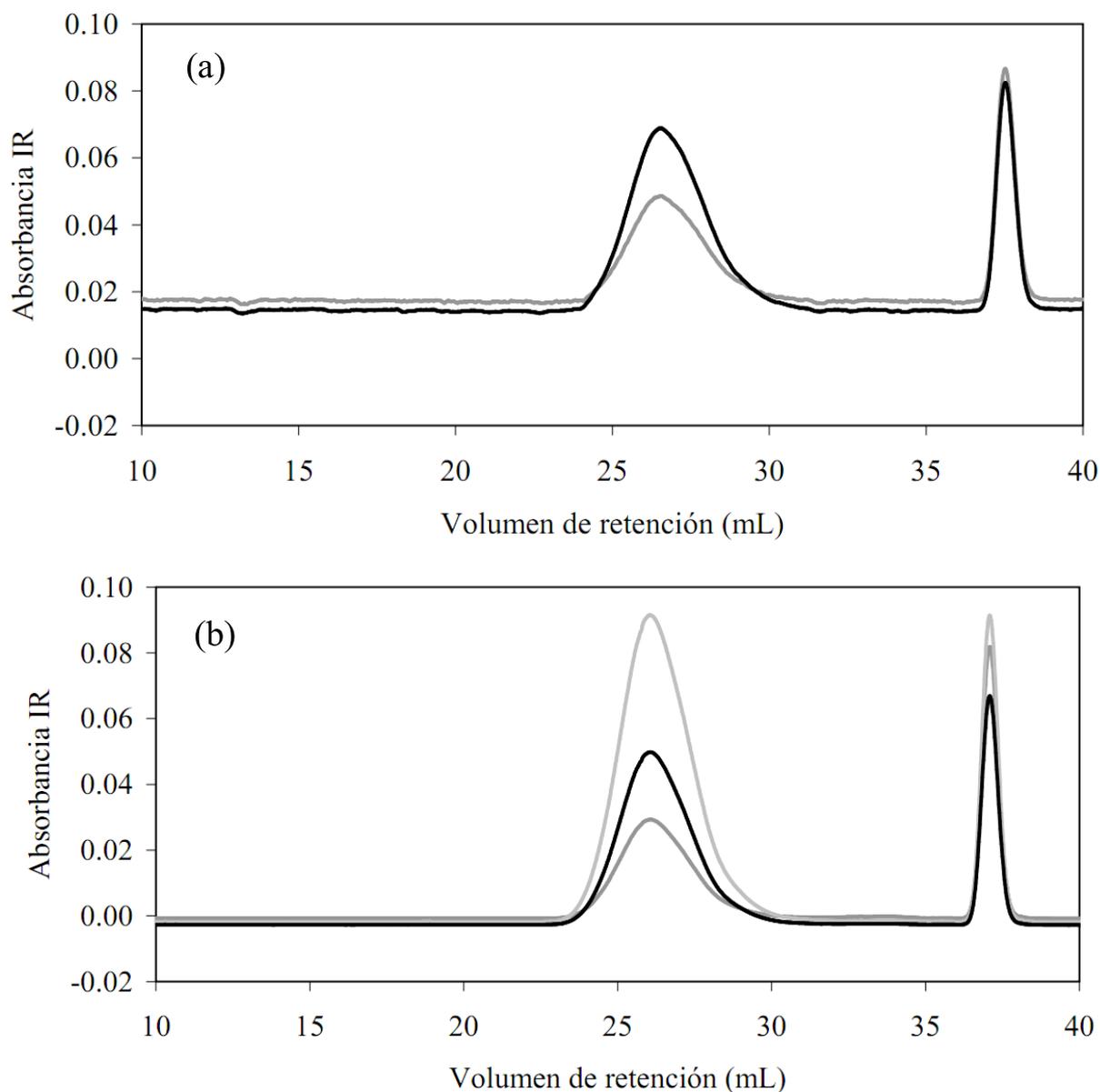
Las ventajas del detector IR5-MCT frente al predecesor IR4 son, principalmente, su mayor sensibilidad y bajo ruido, gracias a la fuente de mayor potencia y el elemento sensor MCT, así como a la capacidad para efectuar medidas en hasta cinco bandas, lo cual lo dota de mayor flexibilidad. Por otro lado, una limitación del IR5-MCT es su menor intervalo espectral, ya que el elemento sensor actual no es utilizable para longitudes de onda mayores a 5 micras, mientras que los sensores piroeléctricos utilizados en el detector IR4 tienen una respuesta que no varía prácticamente con la longitud de onda, por lo que son utilizables en principio hasta 10 o más micras. En la Tabla 1.1, se recoge una comparación entre ambos detectores en cuanto a algunos parámetros constructivos y de funcionamiento.

**Tabla 1.1.** Comparación de los detectores IR4 e IR5-MCT.

Característica	IR4	IR5-MCT
Fuente de radiación	IR pulsada, baja potencia	Halógena continua, alta potencia
Óptica	Sencilla, lente	Espejos, alta precisión
Elemento sensor	Térmico (piroeléctrico)	Semiconductor (MCT)
Celda de medida	Bajo volumen muerto (11 $\mu$ L), 1.6 mm camino óptico, ventanas de zafiro	
Bandas IR / canales	2 bandas > 40 nm	5 bandas > 20 nm, <5 $\mu$ m
Nivel de ruido	> $0.5 \times 10^{-3}$ u.a. <sup>a</sup>	> $0.2 \times 10^{-4}$ u.a. <sup>a</sup>
Sensibilidad	> 5 CH <sub>3</sub> /1000TC	> 1 CH <sub>3</sub> /1000TC

<sup>a</sup> Unidades de absorbancia.

Finalmente, en la Figura 1.21, se comparan cromatogramas de absorbancia obtenidos utilizando ambos detectores (IR4 y IR5-MCT), para un mismo análisis. El análisis se realizó inyectando una muestra de PE homopolímero, junto con heptano, tras la separación mediante GPC. El pico más ancho obtenido alrededor de 27 min se debe al PE, y el pico más estrecho a 37 min se debe al heptano. La relación de alturas de ambos picos en los distintos canales varía, dada la mayor proporción de grupos CH<sub>3</sub> en el heptano (2 de cada 7), en comparación con el PE (sólo finales de cadena, menos de 1 por cada 1000). Se puede apreciar también la mejor relación señal/ruido alcanzada por el detector IR5-MCT.



**Figura 1.21.** Cromatogramas de absorbancia generados con el detector: (a) IR4 y (b) IR5-MCT. Señal de absorbancia total CH (negro), absorbancia banda CH<sub>3</sub> (gris medio) y, para el caso IR5-MCT, además absorbancia banda CH<sub>2</sub> (gris claro).

#### 1.4. Referencias

- [1] P. Galli, G. Vecellio, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42 (2004) 396.
- [2] P.C. Hiemenz, T.P. Lodge, *Polymer Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [3] H.J.A. Philipsen, *J. Chromatogr. A* 1037 (2004) 329.
- [4] M. Vadlamudi, G. Subramanian, S. Shanbhag, R.G. Alamo, M. VarmaNair, D.M. Fiscus, G.M. Brown, C. Lu, C.J. Ruff, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 1.
- [5] P.S. Chum, K.W. Swogger, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 797.
- [6] P.J. DesLauriers, M.P. McDaniel, D.C. Rohlring, R.K. Krishnaswamy, S.J. Secora, E.A. Benham, P.L. Maeger, A.R. Wolfe, A.M. Sukhadia, B.B. Beaulieu, *Polymer Eng. Sci.* (2005) 1203.
- [7] W. Kaminski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42 (2004) 3911.
- [8] D.J. Arriola, E.M. Carnahan, P.D. Hustad, R.L. Kuhlman, T.T. Wenzel, *Science* 5 (2006) 714.
- [9] I. Camurati, G. Gioia, F. Piemontesi, S. Tartarini, A. Bonazza, A. Farotti, M. Colonnaesi, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 101.
- [10] W. Chi-san (Ed.), *Handbook of Size Exclusion Chromatography*. Chromatographic Science Series, Vol. 69, Marcel Dekker, Nueva York, 1995.
- [11] A.M. Striegel, W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley, Nueva York, 2009.
- [12] Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci. B* 5 (1967) 753.
- [13] P.J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* 272 (1993) 1.

- [14] B. Monrabal, en: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), Wiley, Nueva York, 2000.
- [15] L. Wild, T. Ryle, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.* 18 (1977) 182.
- [16] J.B.P. Soares, A.E. Hamielec, *Polymer* 36-8 (1995) 1653.
- [17] B. Monrabal, *J. Appl. Polym. Sci.* 52 (1994) 491.
- [18] A. Ortín, B. Monrabal, M.D. Romero, *LCGC Europe* 19 (2006) 32.
- [19] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, N. Mayo, L. Romero, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 71.
- [20] T. Macko, R. Brüll, Y. Zhu, Y. Wang, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 3446.
- [21] L.C Heinz, H. Pasch, *Polymer* 46 (2005) 12040.
- [22] T. Macko, H. Pasch, *Macromolecules* 42 (2009) 6063.
- [23] T. Macko, R. Brüll, R.G. Alamo, F.J. Stadler, S. Losio, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 1547.
- [24] M.D. Miller, A.W. deGroot, J.W. Lyons, F.A. Van Damme, B.L. Winniford, *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012) 1238.
- [25] R. Cong, W. deGroot, A. Parrott, W. Yau, L. Hazlitt, R. Brown, M. Miller, Z. Zhou, *Macromolecules* 44 (2011) 3062.
- [26] S. Nakano, Y. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 4217.
- [27] A. Ortín, B. Monrabal, J. Sancho-Tello, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 13.
- [28] A. Roy, M.D. Miller, D.M. Meunier, A.W. deGroot, W.L. Winniford, F.A. Van Damme, R.J. Pell, J.W. Lyons, *Macromolecules* 43 (2010) 3710.
- [29] J.L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, 2<sup>a</sup> ed., Elsevier Science, Nueva York, 1999.

- 
- [30] D.S. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill, Madrid, 2001.
- [31] P. Griffiths, J.A. De Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley-Interscience, Nueva Jersey, 2007.
- [32] B.C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach*, CRC Press, Boca Raton FL., 1999.
- [33] Z. Zhang, R. Saetre, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 12 (2007) 185.
- [34] J.V. Dawkins, M. Hemming, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 3107.
- [35] M.G. Pigeon, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 303.
- [36] J.V. Bosch, A. Ortín, B. Monrabal, *International GPC Symposium Proceedings*, Arizona, 1998, pág. 633.
- [37] J. Montesinos, R. Tarín, A. Ortín, B. Monrabal, *1st International Conference on Polyolefins Characterization*, Houston, 2006.
- [38] A. Ortín, B. Monrabal, J. Montesinos, M.P. del Hierro, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 65.
- [39] L.S. Ettre, *LCGC* 23 (2005) 486.
- [40] B. Trathnigg, S. Feichtenhofer, M. Kollroser, *J. Chromatogr. A* 786 (1997) 75.
- [41] T. Housaki, K. Satoh, K. Nishikida, M. Morimoto, *J. Chromatogr.* 517 (1990) 209.
- [42] R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith-Courtney en: *Chromatography of Polymers: Characterization by SEC and FFF*, T. Provder (Ed.) ACS Symposium Series Vol. 521. American Chemical Society, Washington, 1993, pág. 270.
- [43] P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfig, E.T. Hsieh, *Polymer* 43 (2002) 159.
- [44] C. Piel, A. Albrecht, C. Neubauer, C.W. Klampfl, J. Reussner, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 2607.
-



## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETO Y CONTENIDO DE LA MEMORIA**



El trabajo presentado en esta Memoria se ha realizado en el marco del Departamento de Investigación y Desarrollo de la empresa Polymer Char (Polymer Characterization, S.A.). Se trata de una empresa de alta tecnología, establecida en 1992 en el Parque Tecnológico de Valencia, dedicada al desarrollo de instrumentación avanzada para la caracterización de poliolefinas. Polymer Char se estableció con el objetivo inicial del desarrollo y comercialización del equipo CRYSTAF, que materializa la técnica del mismo nombre, utilizada para la determinación de la distribución de composiciones químicas en poliolefinas semicristalinas (polietileno, polipropileno y copolímeros). Dicha técnica fue inventada y patentada por el fundador de la empresa y actual director de I+D, Dr. Benjamín Monrabal Bas, en los laboratorios analíticos centrales para Europa de la empresa multinacional Dow Chemical, localizados en Terneuzen (Holanda).

Polymer Char cuenta con un importante Departamento de Investigación y Desarrollo, actividad a la que dedica más del 30% de sus recursos totales. Tras el desarrollo inicial del equipo CRYSTAF, siguieron los de otros equipos dedicados al fraccionamiento preparativo (PREP), o a distintos tipos de análisis de poliolefinas (TREF, CRYSTEX, GPC-IR, CFC y CEF), así como detectores de tecnología IR basados en filtros ópticos (IR4, IR5-MCT). Parte de estos desarrollos han sido fruto de colaboraciones con entidades externas, mediante acuerdos de transferencia tecnológica, y otros han sido desarrollos propios o en colaboración con la industria de polímeros.

En su vocación hacia la I+D+i, la empresa ha buscado el acercamiento a ámbitos universitarios a través de proyectos de desarrollo concretos, de apoyo a programas de colaboración educativa para estudiantes en prácticas de diversas titulaciones científico-técnicas, incluso con la realización de

numerosos proyectos de fin de carrera, y finalmente, a través de la implicación en varias Tesis Doctorales a distintos niveles.

El tema inicial de esta Tesis Doctoral, enmarcado en la detección y el tratamiento de datos en técnicas de separación para la caracterización de poliolefinas, llevó a un primer contacto con el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valencia, que finalmente cristalizó en una colaboración más estrecha con el grupo de “*Estudios fundamentales en cromatografía*” (FUSCHROM), y personalmente, con los directores de esta Tesis.

Desde sus inicios, en noviembre de 1989, el grupo de investigación FUSCHROM ha dedicado un esfuerzo especial al desarrollo de la cromatografía líquida micelar, tanto en sus aspectos prácticos como fundamentales. Otra línea de investigación del grupo se ha centrado en la optimización cromatográfica mediante el desarrollo de técnicas computacionales, haciendo uso intensivo de software desarrollado específicamente en el grupo para la implementación de los diversos algoritmos propuestos. Como primera toma de contacto, se llevó a cabo un Trabajo Fin de Máster, englobado en esta segunda línea de investigación con el título “Optimización de separaciones cromatográficas en situaciones de resolución mínima”, que dio lugar a dos publicaciones en *Journal of Chromatography A*, y en el que se hacía uso de los conceptos de *pureza de pico* y de *cuenta de picos resueltos* a fin de encontrar fases móviles complementarias y resolver casos complejos de separación de múltiples compuestos, en situaciones de resolución mínima.

El desarrollo y comercialización de equipos por parte de la empresa Polymer Char y su clara apuesta por los detectores IR de filtros, especialmente

en el campo de GPC, demandaba un esfuerzo investigador específico sobre dicha tecnología y su aplicación al análisis de poliolefinas. Se requería optimizar su uso, y entender y superar limitaciones que se fueron encontrando, especialmente en el análisis de copolímeros. Hay que tener en cuenta que, salvo contadas excepciones, prácticamente todos los artículos publicados en este campo se refieren al uso de detectores IR de transformada de Fourier, en distintos modos operativos, en línea y fuera de línea. Muy poco se ha tratado la aplicación de detectores de filtros, con las peculiaridades que presentan, dado que se trabaja con absorbancias medidas en bandas no siempre asimilables a longitudes de ondas discretas.

Éste ha sido, precisamente, el objetivo global que se ha pretendido desarrollar a lo largo de esta Tesis Doctoral. Así, se ha estudiado con detalle la respuesta del detector IR de filtros como detector de concentración y de composición química de poliolefinas, en varias técnicas y diversos escenarios de aplicación. Se han seleccionado conjuntos de muestras modelo, tanto de homopolímeros de polietileno y de polipropileno, como de copolímeros de etileno con diversas  $\alpha$ -olefinas, que han sido analizados para evaluar la respuesta del detector IR de filtros, y establecer procedimientos y algoritmos de calibración y cuantificación apropiados en cada caso. Se han estudiado las desviaciones o interferencias debidas a variaciones en la composición química de las muestras, a niveles de concentración elevados, y a la fase móvil utilizada, entre otros factores, y se han aportado soluciones satisfactorias en cada caso. Se han desarrollado métodos para el estudio de la interdependencia entre la composición química y la masa molecular en poliolefinas, que es una cuestión central para la comprensión de los procesos de síntesis, y para el establecimiento de relaciones estructura-propiedad de estos productos.

El estudio de todos estos aspectos se recoge en esta Memoria, a lo largo de ocho capítulos:

El Capítulo 3 expone un estudio exhaustivo de la calibración del detector de filtros, utilizando un conjunto pequeño de materiales de referencia. Apoyándose en dicho estudio, se establecen criterios objetivos de comparación del rendimiento entre distintos detectores y combinaciones de filtros. Se propone, asimismo, una ecuación para estimar la incertidumbre asociada a la determinación de la frecuencia de grupos metilo ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ), y se obtiene un valor mínimo de concentración requerido en la celda para obtener medidas de suficiente calidad. En el Capítulo 4, tras haber establecido un procedimiento de calibración sencillo, se amplía el estudio de la respuesta del detector como detector de concentración y de composición química de distintos tipos de copolímero, presentando una serie de ejemplos de aplicación de interés industrial. El Capítulo 5 describe un trabajo exploratorio del potencial de aplicación de métodos quimiométricos más avanzados, para mejorar la precisión y exactitud en las medidas obtenidas, utilizando conjuntamente información obtenida en varias bandas.

Idealmente, para cuantificar las sustancias separadas en cualquier técnica cromatográfica, se necesita disponer de una medida de concentración que sea lineal y que no varíe con la composición de las muestras o con la fase móvil. Sin embargo, se tienen evidencias de que éste no es siempre el caso al utilizar detectores IR. Por este motivo, en el Capítulo 6, se aplica una estrategia de calibración generalizada, que tiene en cuenta las variaciones debidas a la composición química de los copolímeros que dependen en gran medida de la fase móvil utilizada, con el fin de solventar dicha dificultad. De este modo, se consigue la cuantificación exacta de las fracciones de poliolefinas separadas,

mediante GPC en este caso, independientemente de las variaciones en su composición química y de la fase móvil empleada.

La aplicación de los detectores IR de filtros al análisis de la composición química en copolímeros de poliolefina, mediante la cuantificación de la proporción de grupos  $\text{CH}_3$ , se ve afectada por el tipo de monómeros implicados, en concreto, por la longitud de las cadenas laterales donde se encuentran dichos grupos  $\text{CH}_3$ . Éste es el tema del Capítulo 7, en el que se presentan datos que corroboran dicha afirmación, y en el que se cuantifican los errores cometidos en caso de no considerar dicho efecto, estableciendo criterios de decisión según la aplicación.

El Capítulo 8 se dedica a presentar métodos alternativos para el estudio de la estructura de poliolefinas, mediante GPC con triple detección. Se trata, en primer lugar, el empleo de dicho método para el estudio de copolímeros de etileno-propileno mediante el análisis de gráficos de Mark-Houwink, y su comparación con la detección IR. A continuación, se trata el problema de la cuantificación de ramificaciones de cadena larga, proponiendo un coeficiente para su evaluación, de gran precisión y con potencial para obtener medidas consistentes entre laboratorios y equipos distintos.

Finalmente, los Capítulos 9 y 10 se separan de la técnica GPC tratada hasta ese momento, abordando en ellos técnicas más especializadas. La técnica CRYSTEX, dedicada al análisis de polipropileno en plantas de fabricación, se trata en el Capítulo 9, con sus propias problemáticas asociadas a los requerimientos de procesar cantidades mayores de muestra. La cuestión de la no linealidad en la respuesta de las medidas de absorbancia cobra aquí especial importancia, debido a los amplios intervalos de concentración analizados. Se proponen métodos de tratamiento de datos y calibración, apoyándose en un

diseño experimental apropiado, con los que se consigue la correcta cuantificación, tanto de la concentración como de la composición química de las diversas fracciones obtenidas. La medida directa de la distribución bivariante masa molecular-composición química es posible a escala analítica mediante la técnica bidimensional cromatografía de fraccionamiento cruzado, en la que se combina el fraccionamiento por TREF con el análisis de las fracciones por GPC. En el Capítulo 10, se describe el desarrollo de un equipo de laboratorio que implementa esta técnica, tratando varios aspectos importantes, tanto del propio análisis como del tratamiento de los datos obtenidos, hasta llegar a la representación de la distribución como gráficos de contorno.

En definitiva, el conjunto de trabajos presentados en esta Memoria pretende ser una contribución al reconocimiento de la importancia de la caracterización de la interdependencia entre la masa molecular y la composición química en poliolefinas y del potencial del detector IR de filtros en este campo. De hecho, el uso de este tipo de detectores se ha ido popularizando en los últimos años, al ponerse en valor el tipo de información que proporcionan, y se prevé que la tendencia se acentúe en el futuro, con la extensión de su aplicación como detector dual de concentración y de composición química en otras técnicas como TREF, cromatografía de fraccionamiento cruzado (CFC), y técnicas de cromatografía de interacción.

Los artículos derivados de esta Memoria, que en la actualidad se hallan publicados, son los siguientes:

1. A. Ortín, B. Monrabal, J. Sancho-Tello

*Development of an automated cross-fractionation apparatus, TREF-GPC, for a full characterization of the bivariate distribution of polyolefins*

Macromolecular Symposia, 257 (2007) 13–28.

2. A. Ortín, B. Monrabal, J. Montesinos, M.P. del Hierro

*Application of a multiple linear regression model to fixed bands IR detector data in GPC-IR analysis of polyolefins*

Macromolecular Symposia, 282 (2009) 65–70.

3. A. Ortín, P. del Hierro, W.W. Yau

*Chemical composition analysis of polyolefins by multiple detection GPC-IR5*

LCGC The Application Notebook, Junio, 2011.

4. L. Romero, A. Ortín, B. Monrabal, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque

*A new calibration method for the accurate determination of ethylene content in ethylene-propylene copolymers by CRYSTEX-IR*

Macromolecular Symposia, 312 (2012) 157–166.

5. A. Ortín, L. Romero, B. Monrabal, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque

*Filter-based IR detectors for high temperature SEC analysis of polyolefins: calibration with a small number of standards and error analysis*

Journal of Chromatography A, 1257 (2012) 66–73.

6. A. Ortín, J. Montesinos, E. López, P. del Hierro, B. Monrabal, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque

*Characterization of chemical composition along the molar mass distribution in polyolefin copolymers by GPC using a modern filter-based IR detector*

Macromolecular Symposia, 330 (2013) 63–80.

El trabajo previo que constituyó el Trabajo Fin de Máster dio lugar a las publicaciones:

1. A. Ortín, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque

*Finding the best separation in situations of extremely low chromatographic resolution*

Journal of Chromatography A, 1218 (2012) 2240–2251.

2. A. Ortín, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque

*A complementary mobile phase approach based on the peak count concept oriented to the full resolution of complex mixtures*

Journal of Chromatography A, 1218 (2012) 5829–5836.

Además, las investigaciones realizadas han dado lugar a las siguientes comunicaciones en congresos científicos:

1. A. Ortín, J. Sancho-Tello, B. Monrabal, N. Mayo  
*High temperature HPLC analysis of polyolefins by solvent gradient and thermal gradient interaction chromatography*  
Society of Plastics Engineers Polyolefins/FlexPack 2011 Conference. Houston, TX (EE.UU.), febrero de 2011. Ponente de la comunicación oral en la sesión 8, *Polyolefin Testing and Characterization*.
2. A. Ortín, B. Monrabal, M. C. García Álvarez-Coque, J. R. Torres Lapasió  
*Comonomer distribution across molar mass distribution in polyolefins by GPC using a filter-based IR detector*  
36<sup>th</sup> International Symposium on High-Performance Liquid Phase, Separations and Related Techniques, HPLC 2011, Budapest (Hungria), junio de 2011. Póster P2-G-150-TU.
3. A. Ortín, P. del Hierro, B. Monrabal  
*Improving characterization of polyolefins by high temperature gel permeation chromatography: developments in instrumentation and detection techniques.*  
4<sup>th</sup> Asian Polyolefin Workshop 2011, APO 2011, Bangkok (Tailandia), julio de 2011. Ponente de la comunicación oral OP20.
4. A. Ortín  
*Novel analytical tools for detection and quantification of short chain branching variations across molar mass distribution in HDPE*  
Advances in Polymer Science and Technology, APST-2, Linz (Austria), septiembre de 2011. Ponente de la comunicación oral.

5. A. Ortín, J. Montesinos, P. del Hierro, B. Monrabal  
*Improved detection in high temperature GPC/SEC of polyolefins by integrated filter based Infrared detector*  
Advances in Polymer Science and Technology, APST-2, Linz (Austria), septiembre de 2011. Póster.
6. A. Ortín, J. Montesinos, E. López, P. del Hierro, B. Monrabal  
*Characterization of chemical composition across molar mass distribution in polyolefin copolymers by GPC-IR using a filter-based IR detector*  
4<sup>th</sup> International Conference on Polyolefin Characterization, ICPC, Houston, TX (EE.UU.), octubre de 2012. Ponente de la comunicación oral en la sesión *Separation and Fractionation*.
7. O. Boyron, C. Boisson, E. Cossoul, T. Macko, L. Romero, A. Ortín  
*Calibration of separation techniques for measurement of  $\alpha$ -olefin content in polyethylene*  
4<sup>th</sup> International Conference on Polyolefin Characterization, ICPC, Houston, TX (EE.UU.), octubre de 2012. Póster 8.
8. A. Ortín, O. Boyron  
*Calibration of filter-based IR detector in HT-GPC-IR using homogeneous ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers: Influence of comonomer type*  
4<sup>th</sup> International Conference on Polyolefin Characterization, ICPC, Houston, TX (EE.UU.), octubre de 2012. Póster 29.

9. C. Ruiz Orta, M.B. Mula Andrés, A. Ortín, B. Monrabal  
*Comparison of FT-IR and modern filter-based IR detection coupled to HT-GPC for short chain branching and MMD determination of polyolefins*  
4<sup>th</sup> International Conference on Polyolefin Characterization, ICPC, Houston, TX (EE.UU.), octubre de 2012. Póster 30.
10. A. Ortín, P. del Hierro, B. Monrabal  
*Improved detection in high temperature GPC/SEC-IR analysis of polyethylene and polypropylene (PE-PP) copolymers*  
6<sup>th</sup> International Symposium on the Separation and Characterization of Natural and Synthetic Macromolecules, SCM-6, Dresden (Alemania), febrero de 2013. Póster.

La Memoria finaliza con un análisis global de los resultados obtenidos y un apéndice, que recoge los artículos publicados hasta la fecha.

Las investigaciones realizadas han sido parcialmente financiadas por dos proyectos de investigación de ámbito nacional: el Proyecto CTQ2007–61828/BQU (Ministerio de Educación y Ciencia), y el Proyecto CTQ2010–16010/BQU (Ministerio de Economía y Competitividad), así como por fondos FEDER. Asimismo, se ha contado con el apoyo de la empresa Polymer Char, permitiendo el uso de los equipos analíticos en sus instalaciones, así como acceso a muestras, reactivos y otros materiales.



## **CAPÍTULO 3**

**USO DE DETECTORES IR DE FILTROS PARA EL ANÁLISIS  
DE POLIOLEFINAS MEDIANTE CROMATOGRFÍA DE  
PERMEACIÓN EN GEL A ALTA TEMPERATURA.  
CALIBRADO CON UN PEQUEÑO CONJUNTO DE  
ESTÁNDARES Y ANÁLISIS DE ERRORES**



### 3.1. Resumen

De la bibliografía se desprende el interés del uso de los detectores de infrarrojo (IR) para el análisis de poliolefinas a alta temperatura, específicamente cuando se acoplan a técnicas de separación como la cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*, GPC). Este tipo de detección permite la medida de la concentración de la muestra, y también el análisis de su composición química, que en el caso particular de copolímeros de poliolefinas, se suele expresar como frecuencia de grupos metilo por cada mil átomos de carbono totales ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ). Tras la publicación de algunos trabajos en los que se utilizaron detectores IR dispersivos o basados en filtros de banda única para esta aplicación, los detectores IR de transformada de Fourier (FTIR) adquirieron un gran protagonismo, debido a su mayor sensibilidad. Sin embargo, los detectores IR de filtros de tecnología moderna, mucho más simples, son capaces de proporcionar una sensibilidad comparable a la de los detectores FTIR. Además, ofrecen diversas características ventajosas cuando se acoplan a sistemas cromatográficos: un volumen de detección pequeño, la simplicidad del equipamiento, la posibilidad de generar continuamente cromatogramas de absorbancia, y la mayor sencillez en la adquisición y procesamiento de los datos.

En este capítulo, se presenta y discute un método práctico para el calibrado de señales de banda múltiple obtenidas con detectores IR de filtros, utilizando un pequeño conjunto de materiales de referencia, para la medida de la composición química en poliolefinas. Haciendo uso de datos de calibrados, se compara el rendimiento de detectores basados en distintas tecnologías opto-electrónicas y distintos diseños de los filtros. Se describe un procedimiento para

la estimación de los errores en la frecuencia de metilos medida punto a punto a lo largo de los cromatogramas, en base a la relación señal/ruido (*signal-to-noise ratio*, SNR). Debe resaltarse la elevada exactitud proporcionada por los detectores IR de filtros, teniendo en cuenta que los resultados de los análisis se obtienen a partir de la información proporcionada por un pequeño conjunto de materiales de referencia. Se estimó que la mínima concentración de poliolefina en la celda del detector, necesaria para mantener los errores por debajo de una unidad de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ , es de  $9 \mu\text{g/mL}$ , lo cual permite el uso de condiciones estándar en análisis GPC, sin comprometer la exactitud y la resolución de la distribución de masas moleculares (*molar mass distribution*, MMD).

### 3.2. Introducción

Las poliolefinas constituyen la categoría de plásticos más abundante, con una producción global de más de 100 millones de toneladas, debido a su carácter poco perjudicial para el medio ambiente y a su producción económicamente atractiva, así como también a su gran versatilidad en las aplicaciones de uso final [1]. Además de las resinas de homopolímero, se obtienen muchas poliolefinas de interés industrial mediante la incorporación de otras  $\alpha$ -olefinas en las cadenas del polímero, y la modificación de la frecuencia de las ramificaciones, la densidad y el comportamiento de cristalización de los nuevos copolímeros. La adición controlada de comonomero en las cadenas de polímero permite un equilibrio en las propiedades de uso final de estos productos, que no se puede lograr con homopolímeros de etileno o propileno [2,3]. También ha hecho posible la obtención de nuevos productos, como el polietileno lineal de baja densidad (*linear low density polyethylene*, LLDPE), o la mejora de las propiedades mecánicas de otros productos, como es el caso del

polietileno de alta densidad (*high density polyethylene*, HDPE), en las denominadas resinas HDPE de grado tubería, con MMD unimodal o bimodal.

Las poliolefinas, como muchos polímeros sintéticos, son polidispersas en lo que respecta a su masa molecular y, en el caso de la mayoría de los copolímeros, también son heterogéneas en su composición química. Por lo tanto, es necesario conocer la distribución de comonomero a lo largo de la MMD en un copolímero, debido a que es una característica micro-estructural clave, que se correlaciona con las propiedades macroscópicas de los materiales y, por lo tanto, determina la gama de posibles aplicaciones.

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es la técnica de elección para la determinación de la MMD en polímeros naturales y sintéticos [4,5]. Se consigue una caracterización detallada y precisa de la distribución bivariante en composición química y masa molecular ( $CCD \times MMD$ ) ( $CCD$ , *chemical composition distribution*) mediante fraccionamiento preparativo y posterior análisis de las fracciones [6]. Sin embargo, es un método que requiere mucho tiempo, y supone la adquisición y tratamiento de una enorme cantidad de datos [7]. También se ha descrito el fraccionamiento cruzado (*cross-fractionation*) analítico de poliolefinas, mediante el acoplamiento en línea del fraccionamiento por elución con aumento de temperatura (*temperature rising elution fractionation*, TREF) con la cromatografía GPC (TREF×GPC) [8,9]. Más reciente es el desarrollo de la cromatografía bidimensional integral (*comprehensive bidimensional liquid chromatography*, LC×LC) de alta temperatura, con el acoplamiento de la cromatografía líquida de interacción y GPC [10], que posee el inconveniente de que no es posible analizar más de una o dos muestras por día.

El método más eficiente para obtener la composición química promedio a lo largo de la MMD en copolímeros es aún la GPC con doble detección, en el que se combinan dos detectores con un factor de respuesta distinto para cada comonomero [11]. Esta técnica se ha aplicado con éxito al análisis de la heterogeneidad química de copolímeros de poli-estireno-metil-metacrilato mediante GPC, acoplado a un refractómetro diferencial y detector UV [12]. En el caso de las poliolefinas, la disponibilidad de detectores es limitada, puesto que no absorben en el UV y el incremento del índice de refracción con la concentración ( $dn/dc$ ) no cambia significativamente con la composición química [13]. Por su parte, la espectroscopía de infrarrojos (IR) es una herramienta potente utilizada con frecuencia para la caracterización de polímeros, que puede proporcionar información cuantitativa y cualitativa acerca de los grupos químicos activos en el IR [14]. Por lo tanto, no es sorprendente que la detección IR se haya acoplado a GPC en diversas formas, a fin de cuantificar valores promedio de la composición química de las diferentes fracciones de masa molecular.

En los años 90, varios autores describieron el acoplamiento de detectores FTIR a GPC de alta temperatura, haciendo uso de líneas de transferencia y celdas de flujo mantenidas también a alta temperatura. En dichos trabajos, se hacía uso del cociente de absorbancias de las bandas de los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{CH}_2$ ), para determinar el número de grupos metilo por cada mil átomos de carbono totales ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ) [15], o el cociente de la absorbancia de la banda del  $\text{CH}_3$  frente a la absorción total del enlace C–H [16]. También se ha descrito el acoplamiento en línea de detectores IR de banda única de dispersión [17], o de filtros [18], para el análisis de copolímeros, que o bien requieren múltiples inyecciones de la muestra, o el acoplamiento de dos

detectores en serie, para adquirir los datos de absorbancia correspondientes a dos bandas distintas, lo cual limita su aplicación práctica.

Más recientemente, se han aplicado métodos quimiométricos al acoplamiento en línea GPC-FTIR, con el fin de reducir los límites de detección (*limits of detection*, LODs) en términos de concentración de comonomero, o de frecuencia de ramificaciones de cadena corta (*short chain branching*, SCB), en el caso del polietileno (PE). Para ello, se ha aplicado calibración de mínimos cuadrados parciales (*partial least-squares calibration*, PLS), con conjuntos de entrenamiento grandes [19–22].

En todos los métodos en línea, se utilizan las bandas de absorción correspondientes a la tensión de los enlaces C–H en el intervalo de números de onda 2700–3000  $\text{cm}^{-1}$ , debido a que los disolventes más usuales en GPC son transparentes en esta región. Las bandas correspondientes a la tensión asimétrica de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  (a 2960 y 2925  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) son más intensas, pero se produce un importante solapamiento entre ellas. Así, en esta región transparente al disolvente, no existen bandas libres de solapamiento correspondientes a uno solo de estos grupos. Ello dificulta la cuantificación de los grupos  $\text{CH}_3$ , que se ve limitada por la SNR del detector, así como por las bajas concentraciones requeridas para realizar con éxito el análisis mediante GPC.

Se utilizan también otros métodos que hacen uso de una interfaz evaporativa [23–26], en la que la interferencia del disolvente es eliminada. Esta técnica posee la ventaja de proporcionar todo el intervalo espectral para el análisis. Por lo tanto, se pueden utilizar otras bandas de absorción libres de solapamiento, y es posible una mayor variedad de análisis [27]. Sin embargo, se requiere una instrumentación más compleja y un mayor esfuerzo experimental.

Además, es necesario un extremo cuidado para conseguir una deposición consistente y, en consecuencia, la reproducibilidad y la calidad de los datos tienden a ser más pobres en relación a los métodos en línea.

Recientemente, se han desarrollado nuevos detectores IR de banda múltiple, basados en filtros ópticos de interferencia [28–30], dirigidos a la caracterización de poliolefinas. Estos detectores, gracias a la integración de componentes opto-electrónicos modernos, ofrecen una sensibilidad satisfactoria en la cuantificación de la composición de los copolímeros y del contenido de grupos  $\text{CH}_3$  [31–34].

En este capítulo, se describe un método muy sencillo y práctico para la calibración de los detectores IR de filtros acoplados en línea a GPC de alta temperatura, para el análisis de la composición química a lo largo de la MMD en muestras de poliolefinas. El método hace uso de un pequeño conjunto de materiales de referencia, estableciendo una correlación entre el cociente de absorbancias correspondientes a dos bandas de IR, y la frecuencia de grupos  $\text{CH}_3$ , de manera similar a como se realizó en los primeros trabajos (referidos más arriba) que trataban el acoplamiento de GPC a FTIR en modo de flujo continuo. Se analiza la incertidumbre en la calibración, a fin de comparar distintas tecnologías de detección y combinaciones de bandas IR, y así encontrar la configuración óptima. Se estudia también la influencia sobre la calibración de la concentración de muestra inyectada y de la cantidad de antioxidante añadido a la fase móvil.

El método propuesto se aplica al análisis del contenido en grupos  $\text{CH}_3$  en función de la MMD, para una resina HDPE industrial de grado tubería. Se describe, finalmente, un procedimiento para estimar la incertidumbre en la frecuencia de  $\text{CH}_3$ , calculada a lo largo de la MMD a partir de la SNR medida

en los cromatogramas de absorbancia, y la aplicación de la ecuación de propagación de errores a la calibración del detector.

### **3.3. Parte experimental**

#### ***3.3.1. Materiales de referencia y muestras***

A partir de un kit comercializado por Polymer Char (Paterna, Valencia), se seleccionaron cuatro copolímeros de etileno-co-octeno, sintetizados utilizando un catalizador de centro activo único (*single-site catalyst*, SSC). En la Tabla 3.1, se indica la cantidad de octeno obtenida mediante  $^{13}\text{C}$ -RMN, la equivalencia en ramificaciones de cadena corta por mil átomos de carbono totales (SCB/1000TC), la densidad, y las masas moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y en peso ( $M_w$ ) de los copolímeros.

Para este estudio, las muestras de referencia se nombraron como PEcoC8 más la parte entera del porcentaje en peso de octeno (la designación del fabricante se ha escrito entre paréntesis). Puesto que se trata de polímeros con masas moleculares suficientemente altas, los grupos  $\text{CH}_3$  terminales se pueden despreciar, y por lo tanto, la cantidad de SCB/1000TC puede tomarse como equivalente a la frecuencia de  $\text{CH}_3$ .

**Tabla 3.1.** Propiedades de los estándares de copolímero etileno-octeno.

Muestra	Peso Octeno (%)	SCB/1000TC	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	$M_w$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)
PEcoC8-2 (O-1)	2.1	2.6	0.940	122100	31100
PEcoC8-13 (O-2)	13.2	16.5	0.909	84800	35900
PEcoC8-26 (O-4)	26.8	33.5	0.902	109200	47200
PEcoC8-36 (O-6)	36.7	45.9	0.885	131500	63900

### 3.3.2. Instrumentación y procedimiento

Para realizar los análisis, se hizo uso un instrumento de GPC a alta temperatura, modelo GPC-IR (Polymer Char), utilizando las condiciones experimentales típicas para el PE y copolímeros: 1,2,4-triclorobenceno (TCB), (Acros Organics, Geel, Bélgica) estabilizado con 300  $\mu\text{g/mL}$  de butil-hidroxitolueno (BHT) como fase móvil (Scharlab, Sentmenat, España), tres columnas PLgel Olexis (Agilent, Waldbronn, Alemania) acopladas, mantenidas a 150°C, un bucle de inyección de 200  $\mu\text{L}$  y caudal de bombeo del GPC de 1.0 mL/min.

Las muestras se disolvieron en línea en el interior del instrumento, a 160°C, con agitación suave durante una hora, y se filtraron automáticamente antes de su inyección a través de un sistema integrado, que utilizaba un filtro de 10  $\mu\text{m}$ . Para el estudio de la dependencia de la concentración, se disolvieron muestras de 4 a 32 mg en 8 mL de disolvente, tomado del depósito de fase móvil. Para el resto de estudios, se utilizaron muestras de 8 mg disueltas en 8 mL de fase móvil. El instrumento se programó para añadir, a cada vial, aproximadamente 10  $\mu\text{L}$  de una disolución de heptano en TCB (10% v/v de heptano), para ser utilizado como marcador del caudal.

El cromatógrafo se equipó con un detector integrado IR de doble banda (modelo IR4, Polymer Char). El canal de absorbancia IR para el CH total se consiguió mediante un filtro relativamente ancho ( $> 200 \text{ nm}$ ), centrado alrededor de  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , y el canal sensible al grupo  $\text{CH}_3$  se ajustó a  $2960 \text{ cm}^{-1}$ . También se conectó un detector IR externo de banda múltiple de alta sensibilidad (modelo IR5-MCT, Polymer Char), conteniendo un sensor de mercurio-cadmio-teluro (MCT) enfriado termoeléctricamente y optimizado para ser operado en el intervalo espectral de la aplicación. El detector externo

se situó previamente al detector IR4, a través de una línea de transferencia a alta temperatura. El detector IR5-MCT incluía dos filtros de banda estrecha, sintonizados a la región de absorción correspondiente a los grupos CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> (a 2960 cm<sup>-1</sup> y 2920 cm<sup>-1</sup>, respectivamente), así como un filtro de banda más ancha (con las mismas especificaciones que el descrito anteriormente para el IR4), que se utilizó para recoger la absorbancia debida a todos los enlaces C–H en la molécula del copolímero.

Las características de los filtros utilizados en este estudio se recogen en la Tabla 3.2. Ambos detectores producen flujos separados y continuos de datos de absorbancia, medidos a través de cada uno de sus filtros de IR selectivos a una frecuencia fija de un punto por segundo, a los que se denominará "canales del detector". Con ambos detectores, se utilizó el mismo tipo de celda de flujo mantenida a alta temperatura, con las siguientes características: 13 µL de volumen, 1.8 mm de paso óptico y ventanas de zafiro.

**Tabla 3.2.** Características de los filtros ensayados.

Identificación	Disponible en detector	Absorbancia detectada	Anchura relativa
CH	IR4/IR5-MCT	C–H total	Ancho
CH <sub>3</sub>	IR4/IR5-MCT	Metilo	Estrecho
CH <sub>2</sub>	IR5-MCT	Metileno	Estrecho

Se completó una configuración de triple detector para el cromatógrafo, añadiendo un detector de viscosidad con cuatro capilares, integrado con el instrumento en línea, y un fotómetro externo de dispersión estática de luz de múltiples ángulos (*multi-angle static light scattering*, MALS) HELEOS 8+ (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, EE.UU.). La MMD absoluta, y las masas moleculares promedio ( $M_n$  y  $M_w$ ), se obtuvieron mediante MALS, suponiendo un  $dn/dc$  constante de  $-0,101$  mL/g para todos los copolímeros, en base a un trabajo de Coto et al. [13].

Para la normalización de los fotodiodos del MALS, se utilizó un poliestireno lineal estándar de 30 Kg/mol con baja polidispersidad ( $M_w/M_n=1.02$ ). Se hizo uso del canal CH total como detector de concentración, realizando el calibrado con un estándar de PE lineal, SRM1475 (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, EE.UU.), que también se utilizó para obtener la constante de calibración para el detector MALS.

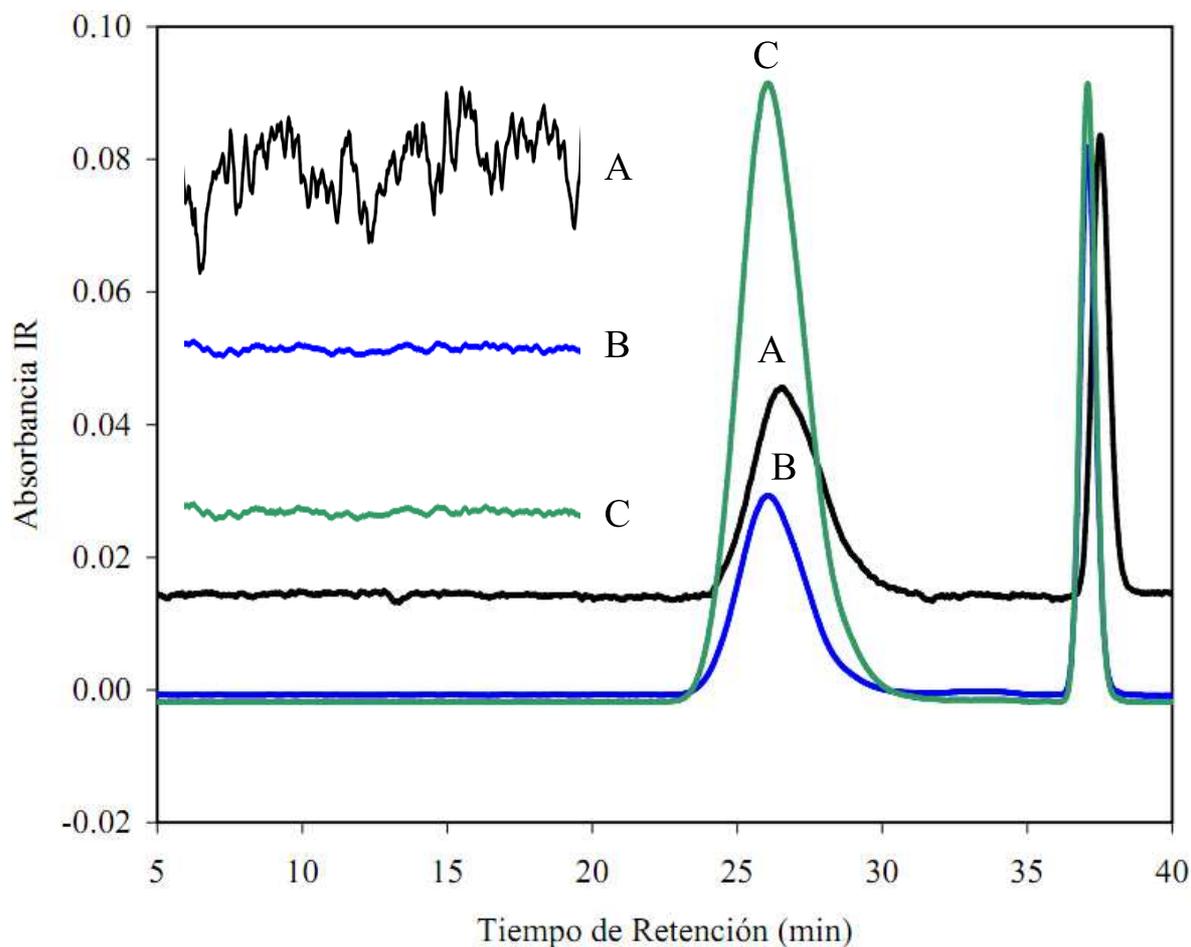
El estudio del error en la determinación de la frecuencia de  $CH_3$ , en función de la masa molecular, se llevó a cabo con un HDPE industrial bimodal, analizado a una concentración de 1.8 mg/mL, haciendo uso tan sólo del detector IR5-MCT. Todas las demás condiciones experimentales se mantuvieron como se ha indicado anteriormente.

### **3.4. Resultados y discusión**

#### ***3.4.1. Relación señal/ruido para los detectores IR de filtros***

La calidad de un detector IR de filtros viene determinada principalmente por los valores de SNR. El ruido de fondo de las medidas puede estimarse en la región de la línea base anterior a la ventana de elución del pico de la muestra. En la Figura 3.1, se observa una diferencia sustancial en la magnitud del ruido de fondo para los detectores IR4 e IR5-MCT. El ruido significativamente inferior obtenido para el IR5-MCT puede atribuirse principalmente a la tecnología IR de detección MCT, aunque otras características de construcción del detector también pueden contribuir.

Se observan también diferencias en el nivel de ruido de fondo cuando se utilizan diferentes filtros dentro de un detector, lo que se debe a la potencia óptica que alcanza al sensor tras atravesar el filtro de banda estrecha específico para cada canal. Debe tenerse en cuenta que la anchura de la banda espectral seleccionada puede ser mayor o menor, lo que conduce a una mayor o menor intensidad de radiación transmitida al sensor. Además, el espectro de absorción del disolvente influye en la cantidad de radiación IR efectivamente disponible en cada canal. El ruido de fondo produce un gran impacto en la precisión de la determinación del nivel de SCB/1000TC conseguido por un detector.



**Figura 3.1.** Cromatogramas de absorbancia IR para 1 mg/mL de PEcoC8-13, utilizando heptano como marcador del caudal (pico a aproximadamente 37 min). A: Canal del CH<sub>3</sub> para el detector IR4, B: canal del CH<sub>3</sub> para el detector IR5-MCT y C: canal del CH<sub>2</sub> para el detector IR5-MCT. La figura insertada representa la línea base en el intervalo de 5 a 12 min, con un aumento de  $\times 20$ . El ruido de la línea base (medido como desviación estándar) para los cromatogramas A, B y C fue:  $2.2 \times 10^{-4}$ ,  $1.9 \times 10^{-5}$ ,  $1.8 \times 10^{-5}$ , respectivamente.

El segundo factor que influye en el valor de SNR es la intensidad de la señal, que depende básicamente del filtro óptico, el espectro de absorción de la muestra, el paso óptico de la celda y el espectro de transmisión del disolvente. La Figura 3.1 ilustra cómo diferentes filtros muestran una sensibilidad distinta a la muestra, ya que ésta depende de la estructura química. Por ejemplo, la sensibilidad relativa para el canal del  $\text{CH}_2$  para el detector IR5-MCT (C en la Figura 3.1) es mayor hacia la muestra PEcoC8-13, respecto al pico del heptano usado como marcador del caudal, mientras que para el canal del  $\text{CH}_3$  (B en la Figura 3.1), la respuesta relativa es opuesta. Es esta respuesta distinta de los filtros hacia la composición química de la muestra lo que proporciona la capacidad de cuantificar el contenido en  $\text{CH}_3$ , y por lo tanto, la frecuencia de SCB o contenido de comonomero en los copolímeros. En principio, los filtros más estrechos dan una aproximación más cercana a los supuestos de la ley de Beer; sin embargo, el incremento de ruido de fondo al reducirse la anchura del filtro puede comprometer la SNR.

#### ***3.4.2. Calibración del detector IR utilizando un pequeño conjunto de estándares***

Se obtuvo el modelo de calibrado para el análisis del contenido de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  mediante los dos detectores IR de filtros (IR4 e IR5-MCT), analizando dos preparaciones distintas de los materiales de referencia descritos en la Tabla 3.1. Cada preparación se inyectó por duplicado, de modo que se dispuso de cuatro conjuntos de datos replicados para la calibración y evaluación de la incertidumbre. Puesto que las resinas SSC poseen una distribución de comonomero uniforme, para obtener una descripción exacta de la composición

promedio, se realizó la lectura de absorbancia en el máximo del pico del cromatograma.

En la Figura 3.2, se muestra una recta de calibrado obtenida con el detector IR5-MCT y el cociente de los canales CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>, junto con las bandas de incertidumbre para un nivel de confianza del 95%. A pesar del amplio intervalo de composiciones químicas cubiertas por el conjunto de estándares, las bandas de confianza fueron satisfactorias y bastante uniformes a lo largo de todo el dominio, ya que todos los puntos de calibrado se replicaron por igual.

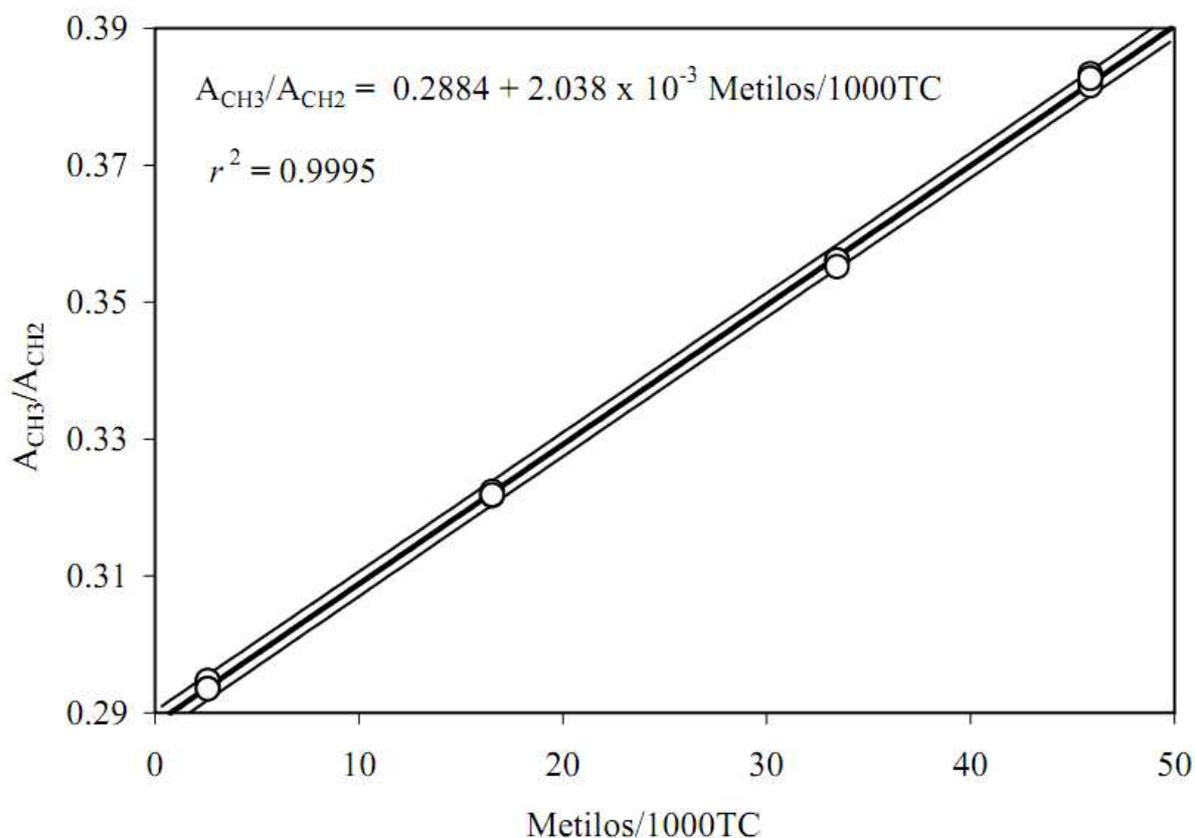
Las bandas de confianza (*confidence bands*, CB) para cada valor interpolado de la frecuencia de CH<sub>3</sub>,  $x_0$ , y una relación de absorbancia,  $y_0$ , se calcularon de acuerdo a la Ecuación (3.1) [35]:

$$CB = \pm t_{(n-2,95\%)} \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3.1)$$

donde  $t$  es el estadístico de Student para  $n - 2$  grados de libertad y un nivel de confianza del 95%,  $n$  es el número de puntos del calibrado,  $b$  la pendiente de la recta de calibrado,  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  son los valores medios para la serie de datos de la frecuencia de CH<sub>3</sub> ( $x$ ) y el cociente de absorbancias ( $y$ ), y  $s_{y/x}$  se obtiene como:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (3.2)$$

siendo  $y_i$  el valor medido, e  $\hat{y}_i$  el valor estimado de la recta de calibrado.



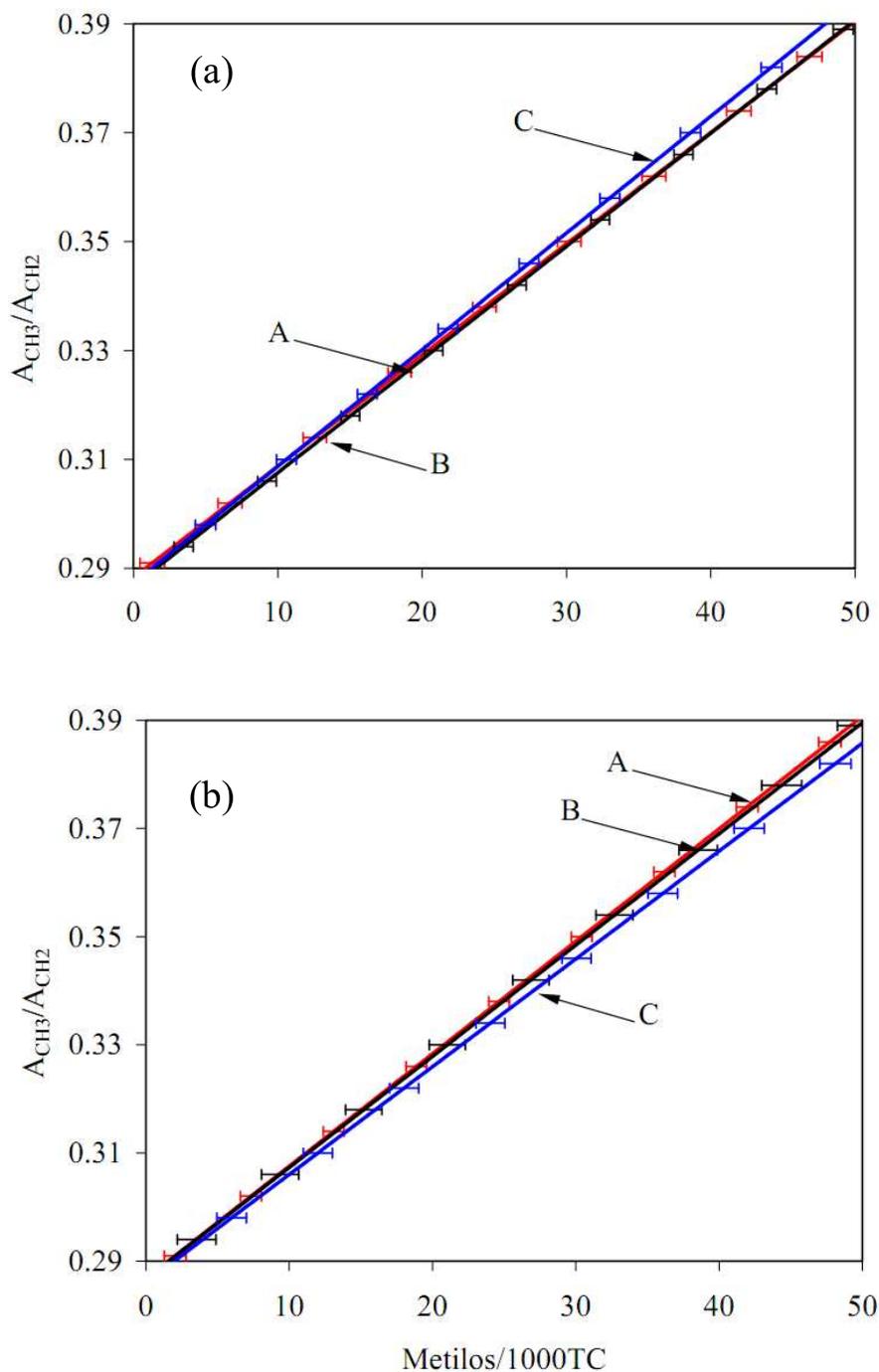
**Figura 3.2.** Gráfico de calibrado obtenido con cuatro estándares de polietileno-co-octeno. Se hizo uso de cuatro réplicas de cada punto experimental para el cálculo de las bandas de confianza, que se han superpuesto en el gráfico.

Debe resaltarse la bondad del calibrado obtenido, lo que se puede atribuir a la simplicidad del método de calibración univariante, así como a la excelente precisión del detector IR. Si fuera necesario mejorar la exactitud, sería más conveniente incrementar el número de réplicas, en lugar del número de materiales de referencia, ya que en la práctica no siempre se encuentran fácilmente disponibles copolímeros bien caracterizados para ser utilizados como estándares.

A fin de lograr la mejor exactitud, es recomendable utilizar un conjunto de materiales de referencia que cubran el intervalo de composición de interés. Por ejemplo, en resinas HDPE de grado tubería (*pipe grade HDPE resins*), el nivel de SCB/1000TC en las muestras desconocidas se suele encontrar en un intervalo estrecho, por lo general por debajo de 5 a 10 unidades. En ese caso, se recomienda buscar estándares que cubran ese pequeño intervalo, y así, la recta de calibrado se limitará a una ventana más estrecha.

Cuando se utiliza un pequeño conjunto de estándares, debe encontrarse un compromiso entre la exactitud y el intervalo de aplicabilidad de un cierto calibrado. Desde un punto de vista práctico, el uso de un pequeño conjunto de estándares para calibrar el detector es ventajoso, pero las limitaciones del método deben ser tenidas en cuenta, optimizando los puntos de calibrado para cada aplicación. De este modo, se reduce al mínimo el esfuerzo de la calibración, mientras que la exactitud se incrementa. Las derivas a lo largo del tiempo pueden corregirse aumentando la frecuencia del calibrado, lo que no es una tarea fácil cuando se utilizan métodos de calibración más sofisticados.

La concentración del polímero en la disolución inyectada puede afectar a la determinación de la frecuencia de grupos  $\text{CH}_3$ , si la respuesta del detector no es lineal en el intervalo considerado. Sin embargo, en GPC a alta temperatura de poliolefinas, las concentraciones usuales son suficientemente bajas, por lo que es poco probable que la falta de linealidad se convierta en un factor importante, mientras que en otras técnicas se ha demostrado que es una fuente importante de error [36].

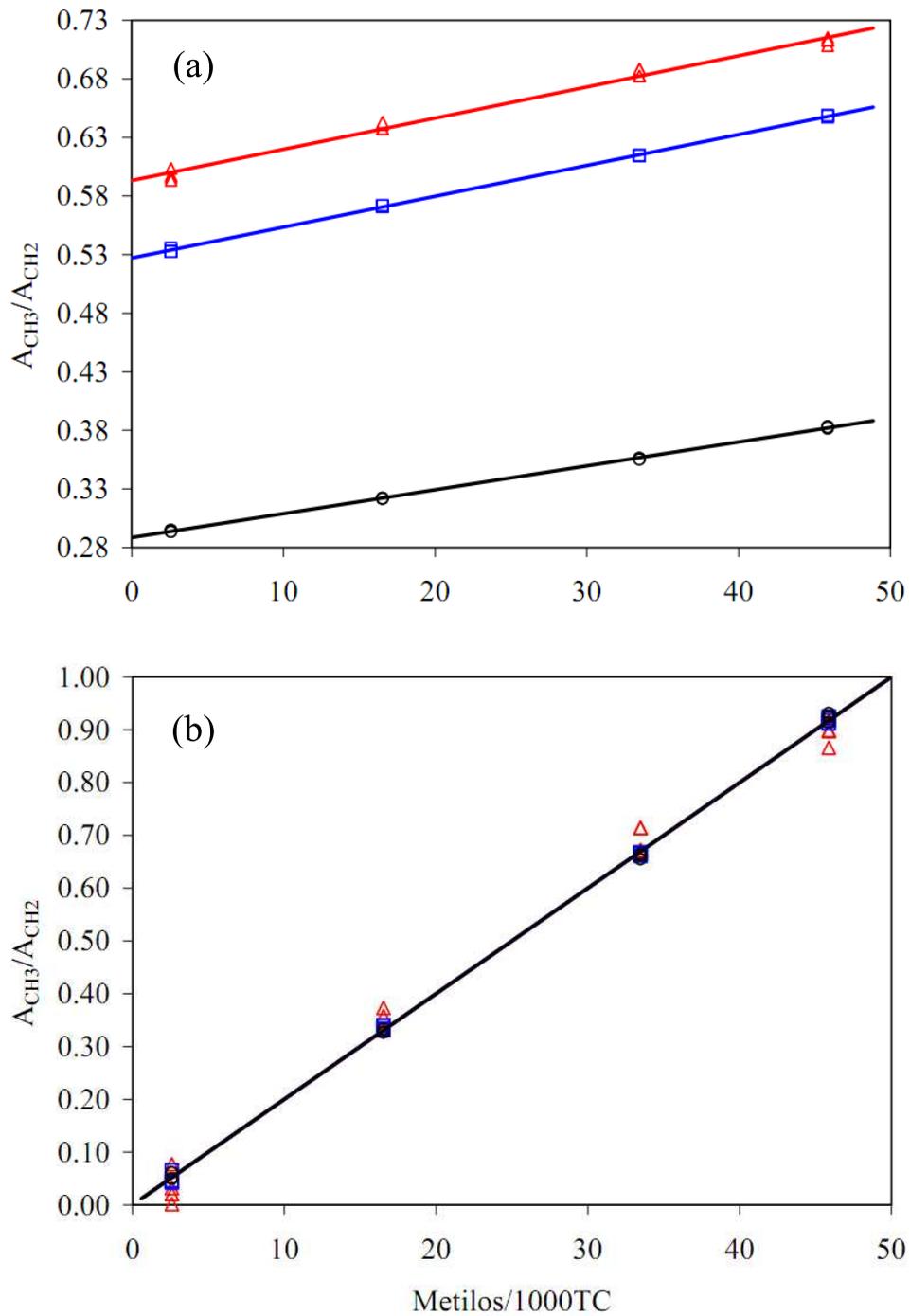


**Figura 3.3.** Gráficos de calibrado con barras de confianza para: (a) distintos niveles de concentración de poliolefina eluida con TCB puro: 0.5 mg/mL (A), 1.0 mg/mL (B) y 4.0 mg/mL (C); (b) 1 mg/mL de poliolefina y diferentes fases móviles: TCB pura (A), TCB con 300 mg/mL de BHT (B) y 600 mg/mL de BHT (C).

Con el fin de confirmar si este factor es significativo, se realizó una serie de calibrados a niveles crecientes de concentración. Los resultados de las rectas de calibrado, junto con sus bandas de confianza, se representan en la Figura 3.3a. Del gráfico se puede concluir que concentraciones iniciales de hasta 4 mg/mL (que duplica la máxima concentración utilizada en la práctica), no producen una desviación significativa de la linealidad, aunque ciertamente parece existir una desviación sistemática, especialmente en el nivel alto del contenido de CH<sub>3</sub>.

Otro factor estudiado fue la concentración del antioxidante añadido a la fase móvil, para evitar la degradación de las cadenas del polímero durante la disolución de las muestras a alta temperatura, así como durante su tránsito a través de las columnas, lo que daría lugar a un valor de masa molecular aparente más bajo. En los antioxidantes utilizados en la industria, incluyendo el BHT, existe una proporción importante de grupos CH<sub>3</sub>. Por lo tanto, dichos antioxidantes generan un aumento significativo en la señal IR de fondo que llega al detector, lo cual puede afectar a la respuesta obtenida.

Se prepararon tres fases móviles distintas añadiendo la concentración habitual de BHT (300 mg/mL), el doble de dicha concentración (600 mg/mL), y en ausencia del antioxidante. Se repitió, en cada caso, el calibrado del detector. Los resultados se han superpuesto en la Figura 3.3b. Se observa una desviación en la respuesta del detector para 600 mg/mL de BHT, mientras que la adición de 300 mg/mL de BHT no tuvo un impacto significativo en el calibrado.



**Figura 3.4.** Gráficos de calibrado obtenidos con el cociente  $CH_3/CH_2$  y el detector IR5-MCT ( $\circ$ ), el cociente  $CH_3/CH$  y el detector IR5-MCT ( $\square$ ), y el cociente  $CH_3/CH$  y el detector IR4 ( $\triangle$ ): (a) datos brutos y (b) datos normalizados.

Tras el estudio inicial llevado a cabo con uno de los detectores (IR5-MCT), y una vez evaluados los posibles efectos de la concentración de la muestra y el estabilizador del disolvente, se obtuvieron curvas de calibrado para cada una de las combinaciones detector/cociente de absorbancias indicadas en la Tabla 3.3. Para cada caso, se proporciona la calidad del calibrado, medida por los siguientes parámetros:  $r^2$ ,  $s_{y/x}$  (Eq. (2)), LOD (Eq. (3)) y los valores de la banda de incertidumbre, siendo:

$$\text{LOD} = 3 \frac{s_{y/x}}{b} \quad (3.3)$$

Las rectas de calibrado obtenidas se representan en la Figura 3.4a. Debe señalarse que ninguna pasa a través del origen, debido a que para todas las bandas IR utilizadas, existe absorción causada por ambos grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . También, debido al solapamiento de las bandas de absorción, ninguna de ellas puede ser utilizada para detectar sólo uno de los grupos químicos. El resultado de este comportamiento es que, incluso si la frecuencia de SCB es baja (lo que significa que la cantidad de grupos  $\text{CH}_3$  es despreciable), todavía existirá absorción significativa que aparecerá en el numerador del cociente de absorbancias  $\text{CH}_3/\text{CH}_2$ . Sin embargo, la absorptividad molar de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$  es diferente para cada una de las bandas IR observadas, lo que proporciona la sensibilidad requerida a la frecuencia de SCB. Esto es lo que se cuantifica mediante la pendiente de la recta de calibrado.

**Tabla 3.3.** Parámetros de los calibrados obtenidos en este trabajo y medidas de calidad para distintos detectores y combinaciones de filtros.

Detector / bandas	Ordenada en el origen	Pendiente	$r^2$	$s_{y/x}$	LOD <sup>a</sup>	Banda de confianza <sup>b</sup>
IR5-MCT CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0.2884	0.002038	0.9995	0.0085	1.18	0.88
IR5-MCT CH <sub>3</sub> /CH	0.5270	0.002636	0.9996	0.0080	1.10	0.83
IR4 CH <sub>3</sub> /CH	0.5932	0.002662	0.9917	0.0360	4.83	3.62

<sup>a</sup> LOD: límite de detección, <sup>b</sup> Anchura mínima de la banda de incertidumbre, con el 95% de confianza medido en unidades de CH<sub>3</sub>/1000TC.

Además del valor relativamente elevado de las ordenadas en el origen de las rectas de calibrado, otra característica que merece ser comentada es el pequeño valor de las pendientes. Este bajo valor se debe a que ninguna de las bandas IR es totalmente selectiva hacia los grupos  $\text{CH}_3$ . Para lograr una sensibilidad satisfactoria, el pequeño cambio inherente al cociente de bandas IR al variar el nivel de  $\text{CH}_3$  necesita ser compensado con un nivel de ruido muy bajo en los datos medidos (alta SNR del detector). La sensibilidad requerida vendrá definida en último término por la aplicación, siendo más relajada cuando se determina la cantidad de etileno en los copolímeros de EP, y más crítica cuando se analizan las variaciones de SCB a lo largo de la MMD en resinas HDPE de grado tubería.

### ***3.4.3. Comparación de la calidad de los detectores en base al análisis de las rectas de calibrado***

Al comparar la sensibilidad de distintos métodos de detección, es usual basarse en el valor de la pendiente de calibrado, así como en la dispersión de los datos representados. En la mayoría de los casos, una inspección visual de los puntos de calibrado proporciona información útil para la comparación de métodos, al menos en una primera aproximación. Esto no es posible con los calibrados mostrados en la Figura 3.4a, debido al elevado valor de las ordenadas en el origen, que además presentan valores muy distintos. En un intento por conseguir un análisis visual más significativo de las rectas de calibrado, se decidió normalizar los datos. Para definir el intervalo total de variación y normalizar los valores inicialmente obtenidos para el cociente de absorbancias IR en el intervalo arbitrario 0–1, se tomó la ordenada en el origen

inicial (sin normalización), y el valor de  $y$  predicho para 50 unidades de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ .

Tras la normalización, las pendientes de las rectas de calibrado convergieron, y la dispersión de los puntos replicados reflejaron la incertidumbre relativa de cada método. En la Figura 3.4b, el gráfico de calibrado normalizado para el detector IR4 se halla superpuesto con el del detector IR5-MCT, utilizando las mismas bandas IR. La menor dispersión en los datos del detector IR5-MCT señala la mayor precisión alcanzada con este detector, en último término relacionada con su mayor valor de SNR. Además de la comparación gráfica descrita, los datos numéricos de la Tabla 3.3 permiten realizar una comparación cuantitativa de los resultados de ambos detectores, basada en los LODs. A partir de estos valores, se puede afirmar que la calidad de los resultados obtenidos con el detector IR5-MCT es al menos cuatro veces mayor que para los resultados con el detector IR4. Este parámetro de calidad no se ve afectado por el proceso de normalización y, como se muestra, evidencia la calidad de los detectores.

#### ***3.4.4. Efecto de la anchura de los filtros sobre la calidad del calibrado***

Se comprobaron dos combinaciones de filtros: un filtro de absorción específico para el  $\text{CH}_3$  combinado con un filtro de banda ancha que cubre todas las bandas de absorción CH, o bien con un filtro más estrecho específico para la absorción del  $\text{CH}_2$ . Se incorporó este segundo filtro debido a que se pensó que proporcionaría una mayor sensibilidad, a causa de su mayor especificidad. Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que un nivel más bajo de la radiación IR que alcanza al sensor, debido a una menor anchura de banda, originará un

incremento en el ruido de fondo. Se trató de evaluar cuál de los dos factores prevalece: la mejora en la sensibilidad o el deterioro en el ruido al cambiar el filtro ancho para CH, por el más estrecho para CH<sub>2</sub>.

Los resultados de la Tabla 3.3 indican que la pendiente de la recta de calibrado viene controlada por las características ópticas del filtro, y no por la tecnología de los detectores. Sin embargo, debido a las consideraciones expuestas en la sección anterior, deducir conclusiones sobre la sensibilidad sería arriesgado. Como se ha demostrado, es necesario anular los efectos de la magnitud de los datos y de los intervalos del valor medido de la relación de señales IR, a través de su normalización, para obtener resultados consistentes. De hecho, cuando se compararon los LODs, no se observó una diferencia significativa entre las dos combinaciones de filtros, lo que significa que cualquier posible mejora en la sensibilidad es compensada por el incremento en el ruido de fondo. En todo caso, la calidad de los datos de calibrado fue ligeramente mayor cuando se utilizó el filtro más ancho y menos selectivo.

Se puede realizar un análisis más detallado sobre la base de los datos mostrados en la Tabla 3.4, que corresponden a la regresión lineal simple (*simple linear regresión*, SLR), regresión cuadrática (*quadratic regression*, QR), y regresión lineal múltiple (*multiple linear regresión*, MLR), para las dos combinaciones de filtros utilizando el detector IR5-MCT.

**Tabla 3.4.** Errores residual y de falta de ajuste para calibrados lineal, cuadrático y multivariante, utilizando el detector IR5-MCT.

Combinación de filtros (tipo de calibración) <sup>a</sup>	$s_{\text{resid}}^{\text{b}}$	$s_{\text{rep}}^{\text{c}}$	lof <sup>d</sup>
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> (SLR)	0.407	0.276	1.114
CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> (QR)	0.294	0.275	0.465
CH <sub>3</sub> /CH (SLR)	0.381	0.336	0.735
CH <sub>3</sub> /CH (QR)	0.380	0.334	0.730
(CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> /CH) (MLR)	0.333	0.274	0.737

<sup>a</sup> SLR: regresión lineal simple; QR: regresión cuadrática; MLR: regresión lineal múltiple.

<sup>b</sup>  $s_{\text{resid}}$ : desviación estándar residual. <sup>c</sup>  $s_{\text{rep}}$ : reproducibilidad.

<sup>d</sup> lof: falta de ajuste (*lack-of-fit*).

Para la calibración SLR, se obtuvo una mayor falta de ajuste (*lack-of-fit*, lof) cuando se utilizó el filtro más estrecho, lo que sugiere que el modelo no predice correctamente la respuesta del detector. Cuando se aplicó QR a los datos, el lof disminuyó sustancialmente, indicando que el modelo de segundo orden es más apropiado. Éste no fue el caso para el filtro más ancho, que originó valores lof similares para SLR y QR, lo cual indica que la anchura del filtro afecta a la linealidad del calibrado. Sin embargo, a partir de la inspección visual de las curvas de calibrado y de los elevados coeficientes de determinación,  $r^2$ , la no linealidad parece ser insignificante en el intervalo

considerado de hasta 50 CH<sub>3</sub>/1000TC, aunque para intervalos mayores de frecuencia de CH<sub>3</sub> podría ser relevante. Este comentario concuerda con observaciones anteriores de Suárez et al., en relación a copolímeros de etileno-propileno en todo el intervalo de composiciones [32].

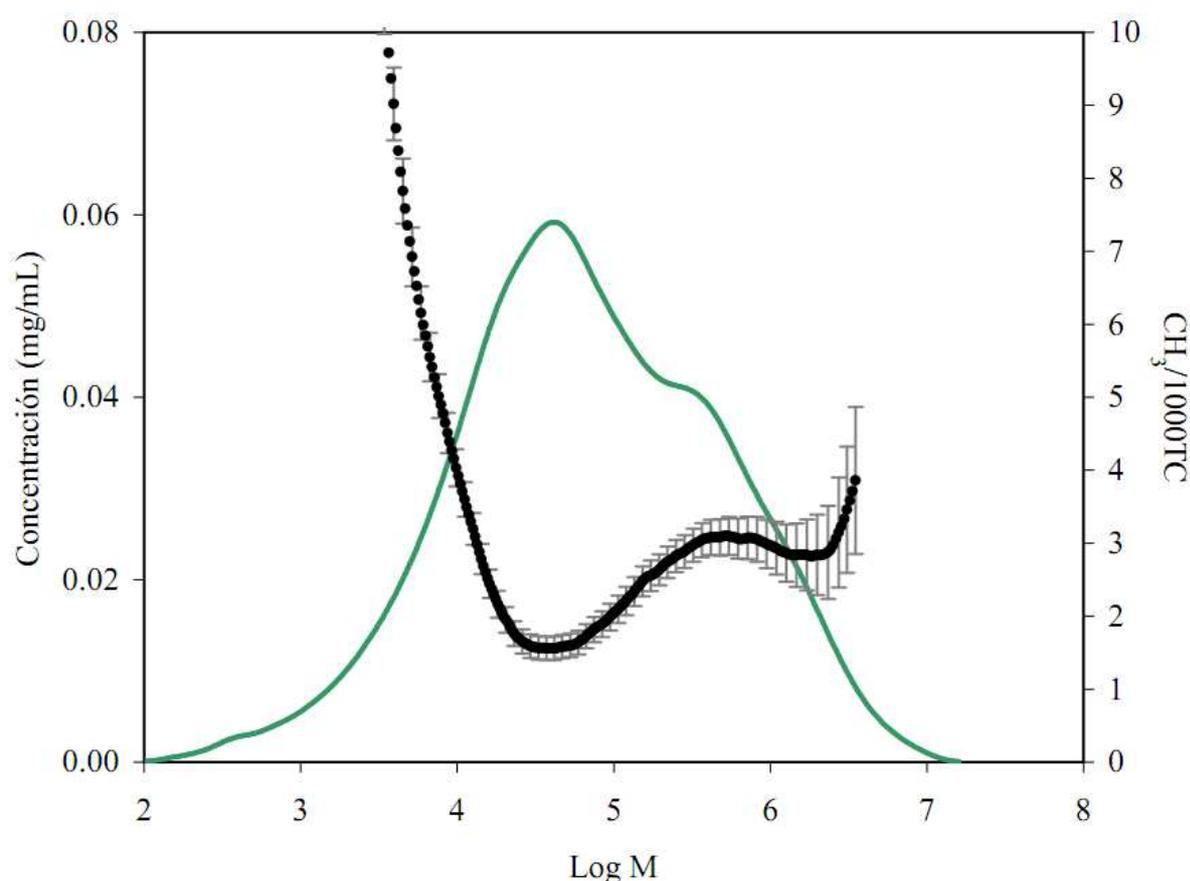
El máximo rendimiento se alcanzó al aplicar el filtro estrecho más selectivo (la combinación CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub> ofreció el error residual total más bajo,  $s_{\text{resid}} = 0.294$ , ver Tabla 3.4), aunque se requiere un calibrado QR para aprovechar realmente el incremento en la sensibilidad.

El detector IR5-MCT es capaz de proporcionar datos simultáneos relativos a varias bandas (hasta cinco), por lo que parece razonable combinar la información de más de dos bandas a fin de mejorar la precisión y la exactitud del calibrado. El inconveniente de esta estrategia no es sólo el mayor esfuerzo computacional (que hoy día no es un factor clave), sino el mayor número de materiales de referencia necesarios. En efecto, la calibración MLR mejoró ligeramente los resultados encontrados para cualquiera de las combinaciones de dos filtros. Esta mejora, sin embargo, fue inferior a la encontrada al aplicar QR, lo que significa que dos bandas IR captan, de manera eficiente, toda la información espectral relevante relacionada con la composición del copolímero. Por lo tanto, no existe ninguna ventaja práctica al añadir más datos espectrales. Sin embargo, el uso de la información de dos o más bandas puede ser apropiada en situaciones en las que se analizan copolímeros de distinta naturaleza, que pueden poseer respuestas espectrales ligeramente distintas.

### ***3.4.5. Estimación del error en el valor de $CH_3/1000TC$ a lo largo de la MMD***

Con el fin de ilustrar la aplicación práctica del estudio de calibración realizado con los detectores IR de filtros, se analizó la dependencia de la composición química con la masa molecular, para una muestra industrial de un HDPE bimodal. Se obtuvo la MMD absoluta mediante GPC-MALS-IR, tal como se describe en la Sección 3.3. Debido al bajo nivel de ramificaciones de cadena corta en este tipo de polímero, para este estudio se seleccionó el detector IR5-MCT, de mejores prestaciones. Se hizo uso del canal de absorbancia del CH total como señal de concentración, mientras que para el análisis de la composición química, se utilizó la combinación de los canales para  $CH_3$  y  $CH_2$ , junto al calibrado SLR basado en un pequeño conjunto de estándares, que se ha descrito en apartados anteriores.

Cuando se analiza el contenido en grupos  $CH_3$  en función de la masa molecular, resulta de gran interés realizar la cuantificación de la confianza en los resultados experimentales. En la Figura 3.5, se ilustra el análisis GPC-IR-MALS de la muestra de HDPE. En el gráfico se ha superpuesto la distribución de frecuencias de grupos  $CH_3$  obtenida mediante detección IR. Las barras representan la estimación del error aleatorio en esta determinación. A continuación, se describe el método propuesto para obtener las barras de error a lo largo del cromatograma.



**Figura 3.5.** Concentración medida en la celda del detector IR (línea continua), superpuesta con la frecuencia de grupos metilo ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ , puntos negros mostrando las barras de error), frente al logaritmo de la masa molecular absoluta obtenida mediante GPC-MALS.

El primer factor que afecta a la confianza en la determinación es la incertidumbre del calibrado, que se ha estudiado en las secciones anteriores. Se ha ya comentado que el error de calibrado se puede minimizar optimizando la selección de los estándares y mediante la inclusión de más réplicas, por lo que no se considerará de nuevo. Además de la incertidumbre asociada al calibrado, el otro factor importante que limita la precisión del método es el ruido de fondo

en los cromatogramas de absorbancia, que constituyen la señal analítica primaria. Se han descrito varias estrategias para evaluar la incertidumbre en métodos similares, sobre la base de los valores de SNR o de la mínima señal detectable [11,33]. A continuación, se propone otro método para estimar el error aleatorio en los valores de CH<sub>3</sub>/1000TC calculados, en base a la medida del ruido de la línea base obtenida con el detector IR, el modelo de calibración y la teoría de propagación de errores. En esta discusión, haremos uso de calibración lineal univariante:

$$\text{CH}_3/1000\text{TC} = a + b \frac{A_1}{A_2} \quad (3.4)$$

donde  $A_1$  y  $A_2$  son dos de las señales de absorbancia IR disponibles.

El punto de partida es la cuantificación del nivel de ruido en la absorbancia,  $A_i$ , para cada canal del detector IR. Éste se obtuvo como la desviación estándar de las lecturas de absorbancia a lo largo de un cierto periodo de tiempo, previo a la elución del polímero, que es la región en la que sólo se recoge línea base plana en el detector. Para realizar esta medida, se eligió un periodo de medida de 5 min, con inicio 5 min tras la inyección de la muestra (una parte del inserto mostrado en la Figura 3.1), por lo que el error en la absorbancia del canal  $i$  del detector IR se calculó como:

$$s_i = \sqrt{\frac{\sum_{t=5\text{min}}^{t=10\text{min}} (A_i(t) - \bar{A}_i)^2}{n-1}} \quad (3.5)$$

donde  $\bar{A}_i$  es la absorbancia promedio en el intervalo de tiempo considerado, y  $n$  el número de puntos experimentales.

La ecuación general de propagación de errores puede expresarse como:

$$s_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} s_{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} s_{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} s_{x_n}\right)^2} \quad (3.6)$$

donde  $s_f$  es el error propagado en  $f$ , que es una función de las variables  $x_i$ , cuyos errores respectivos son  $s_{x_i}$ . Aplicando la Ecuación (3.6) al caso particular de la Ecuación (3.4), se obtiene lo siguiente:

$$s_{\text{CH}_3/1000\text{TC}} = \frac{A_1}{A_2} b \sqrt{\left(\frac{s_1}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{s_2}{A_2}\right)^2} \quad (3.7)$$

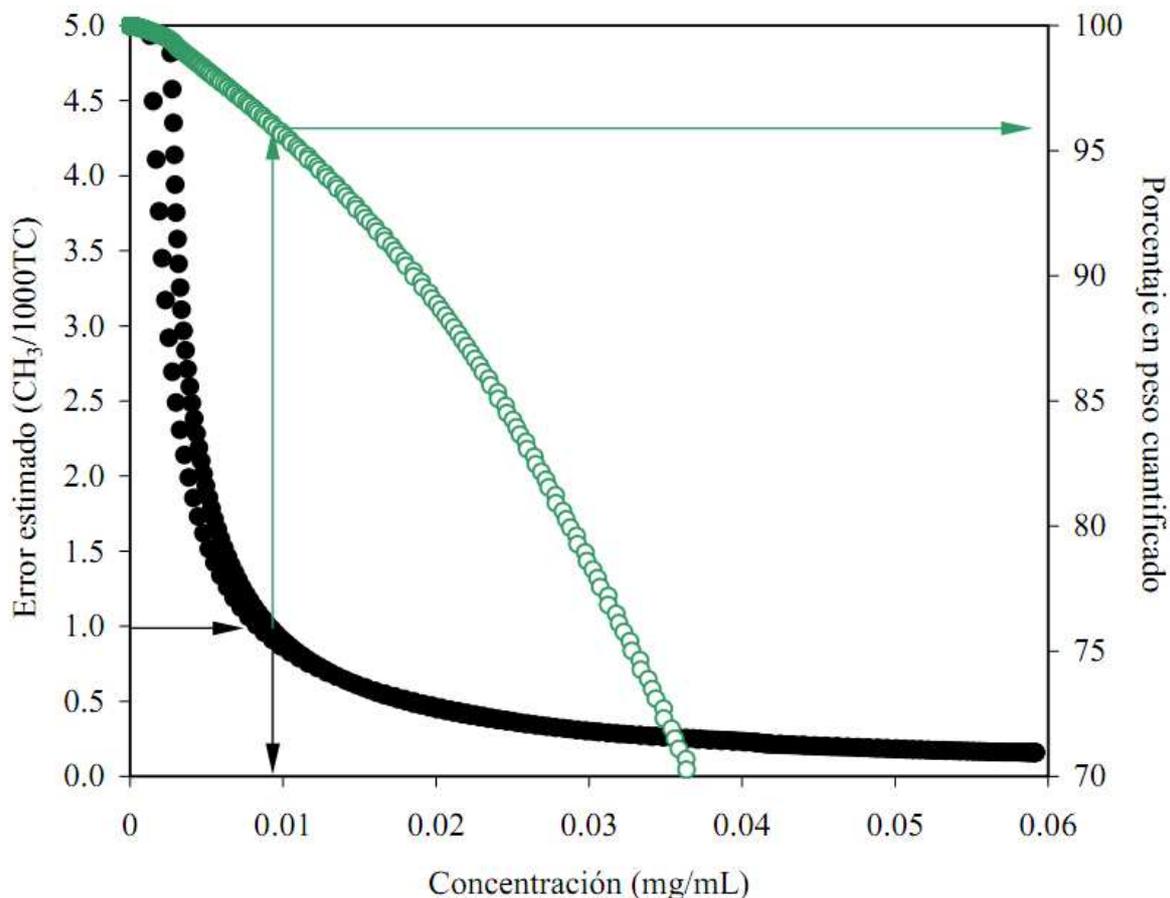
que proporciona una estimación del error en la señal de frecuencia de grupos  $\text{CH}_3$ , a partir de los niveles de absorbancia, ruido de fondo y sensibilidad del calibrado. Los errores asociados a la absorbancia se calcularon de acuerdo a la Ecuación (3.5), suponiendo que se mantienen constantes a lo largo del cromatograma, lo que parece razonable dado el estrecho intervalo de concentración. Se calculó el error estimado en  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  para cada punto del cromatograma.

Con el fin de optimizar las condiciones experimentales en el análisis GPC, es importante relacionar el error estimado con la concentración en la celda del detector. De esta manera se podrá estimar la masa que se necesita inyectar, para obtener resultados aceptables. En la Ecuación (3.7), todos los términos pueden considerarse constantes a lo largo del cromatograma, excepto las absorbancias, que son proporcionales a la concentración de la muestra. La concentración a lo largo del cromatograma se obtuvo a partir de un calibrado en función de la masa, utilizando el filtro de banda más ancha en el detector IR.

En la Figura 3.6, se representan los errores en  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  en función de la concentración experimental en la celda del detector, para el análisis GPC presentado en la Figura 3.5. Se aprecian dos series de valores (puntos negros sólidos), sobretudo en el margen de concentraciones muy bajas, ya que hay dos puntos en el pico del cromatograma con la misma concentración, uno en cada flanco del mismo, pero con valores ligeramente diferentes del error, ya que éste depende de los valores que toman dos absorbancias medidas en distintas bandas. Es evidente que el error crece muy rápidamente al aproximarse la concentración a valores nulos, debido a los términos  $A_i$  en los denominadores de la Ecuación (3.7). Mientras que el error disminuye monotónicamente, a medida que se incrementa la concentración.

En base a los datos experimentales mostrados en la Figura 3.6, se estimó que es necesaria una concentración mínima de  $9 \mu\text{g/mL}$  en la celda del detector, para mantener el error por debajo de una unidad de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ . Este límite es sustancialmente inferior al límite de cuantificación publicado ( $65 \mu\text{g/mL}$ ) para un método de GPC-FTIR en línea, en el que se procesaban los datos del espectro completo [18]. El bajo LOD del método propuesto, que utiliza un detector IR de filtros, puede deberse a la mayor SNR en este tipo de detector, así como a la simplicidad del método.

La posibilidad de disminuir la concentración mínima requerida en la celda del detector es de gran importancia práctica, ya que permite el uso de condiciones de análisis estándar en GPC, sin necesidad de sobrecargar las columnas o utilizar un menor número de columnas acopladas. Téngase en cuenta que dichas prácticas pueden comprometer la fidelidad y la resolución de las MMD.



**Figura 3.6.** Error estimado en la medida de CH<sub>3</sub>/1000TC, en función de la concentración en la celda del detector IR (círculos negros rellenos), y porcentaje de área del cromatograma cuantificado por encima de una concentración umbral dada (círculos verdes vacíos). Las flechas indican la concentración mínima en la celda (0.009 mg/mL), que proporciona un error aceptable en la medida de CH<sub>3</sub>/1000TC, fijada en una unidad (eje de ordenadas izquierdo), para el cual ya se ha cuantificado el 96% del cromatograma (eje de ordenadas derecho).

En general, es posible obtener la concentración necesaria (eje de abscisas) para alcanzar un determinado nivel de confianza (eje de ordenadas izquierdo), haciendo uso del gráfico del error estimado frente a la concentración (Figura 3.6). En la misma figura, se ha superpuesto la fracción en masa de la muestra cuantificada, en función de la concentración (porcentaje de área del cromatograma dentro de los límites en los que la concentración se encuentra por encima de un cierto valor). De esta forma, es posible averiguar el porcentaje de muestra que se puede analizar cometiendo un error aceptable. Siguiendo las flechas en la Figura 3.6, se puede leer en el eje de ordenadas derecho que el 96% del peso de la muestra puede cuantificarse con un error inferior a una unidad de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ . Es importante hacer notar que es posible obtener datos fiables en el extremo superior de la MMD hasta una masa molecular de aproximadamente  $3.5 \times 10^6$  g/mol ( $\log M = 6.5$ ), que en el pasado se había considerado como un reto debido a la dificultad de equilibrar la calidad cromatográfica con una buena respuesta del detector.

El incremento en la cantidad de muestra inyectada utilizando un bucle de inyección mayor, el aumento en la concentración de la muestra, o el uso de un menor número de columnas acopladas en GPC, desplazarán hacia arriba la línea que describe el porcentaje en peso cuantificado en la Figura 3.6. Esto significa que es posible ampliar el intervalo de masas moleculares para la determinación de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  hacia los extremos de la MMD, a costa de comprometer la exactitud y la resolución de la MMD. Por otro lado, mejoras en la SNR del detector desplazarán el error estimado hacia abajo, lo que indica que será posible lograr un cierto error en la medida de la composición, con una concentración en la celda del detector IR aún más baja.

### 3.5. Conclusiones

Es posible determinar la composición química a lo largo de la MMD en muestras de poliolefinas, mediante el acoplamiento de detectores IR de filtros con instrumentos GPC a alta temperatura. Los detectores IR de filtros de tecnología moderna pueden proporcionar un rendimiento similar o mayor que los detectores FTIR, que presentan una mayor complejidad, incluso utilizando condiciones de inyección o separación estándar para la obtención exacta de la MMD mediante GPC. Los detectores IR de filtros son dispositivos sencillos en cuanto a su tecnología, y a la adquisición y procesamiento de los datos.

En este capítulo, se demuestra que un pequeño conjunto de estándares proporciona resultados satisfactorios cuando se utilizan estos detectores, debido a la buena precisión y linealidad de las rectas de calibrado. El uso de un pequeño conjunto de estándares hace viable una recalibración frecuente para corregir las derivas producidas a lo largo del tiempo y permite, además, la reducción del tiempo de análisis y del número de estándares necesarios. Cuando se aplicó el método en los intervalos de aplicación habituales, no se encontró que la concentración de la muestra o el nivel de antioxidante en la fase móvil tuvieran una influencia significativa en la calibración del detector.

Se describe, también, un método para evaluar distintos detectores o combinaciones de filtros, basado en los parámetros de calidad del calibrado, así como en la inspección visual de los gráficos de calibrado normalizados. El método se aplicó a la comparación del rendimiento de detectores IR basados en tecnología térmica (IR4) o semiconductor (IR5-MCT). Se encontró que este último presenta mejores características. No se encontraron diferencias significativas al disminuir o aumentar la anchura de los filtros ópticos, aunque esta característica afecta a la pendiente de la recta de calibrado y, posiblemente

a la linealidad. Por otro lado, se encontró que la pendiente del calibrado viene determinada por la elección de los filtros ópticos y no por la tecnología del detector, mientras que la calidad del método viene gobernada principalmente por la SNR del detector.

Finalmente, se desarrolló un método para estimar la confianza en la determinación de la frecuencia de grupos metilo ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ), basado en el valor medido de SNR y en la pendiente del calibrado, que puede ser aplicado a los análisis individuales. Para su aplicación al análisis de resinas HDPE de grado tubería descrita en este trabajo, se encontró que la concentración mínima requerida en la celda del detector es de  $9 \mu\text{g/mL}$ , para un error estimado de una unidad de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ . Esta concentración mínima permite que los detectores IR de filtros propuestos se puedan utilizar en las condiciones estándar utilizadas en GPC para el análisis de muestras de HDPE industriales bimodales con bajos niveles de comonomero, obteniéndose resultados fiables hasta masas moleculares de  $3.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$ . Los datos mostrados en este capítulo representan un gran avance en la sensibilidad de estas determinaciones, lo que permite el análisis de alta resolución de las variaciones en composición química a lo largo de la MMD, en todos los tipos de resinas de poliolefina, e incrementa el intervalo de aplicabilidad en cuanto a masas moleculares.

### 3.6. Referencias

- [1] W. Kaminski, *Macromol. Chem. Phys.* 209 (2008) 459.
- [2] P. Galli, G. Vecellio, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 42 (2004) 396.
- [3] P.S. Chum, K.W. Swogger, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 797.
- [4] A.M. Striegel, W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley, Nueva York, 2009.
- [5] W. Chi-san (Ed.), *Handbook of Size Exclusion Chromatography. Chromatographic Science Series*, Vol. 69, Marcel Dekker, Nueva York, 1995.
- [6] M. Vadlamudi, G. Subramanian, S. Shanbhag, R.G. Alamo, M. Varmanair, D.M. Fiscus, G.M. Brown, C. Lu, C. J. Ruff, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 1.
- [7] A. Faldi, J.B.P. Soares, *Polymer* 42 (2001) 3057.
- [8] S. Nakano, Y. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 4217.
- [9] A. Ortín, B. Monrabal, J. Sancho-Tello, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 13.
- [10] A. Roy, M.D. Miller, D.M. Meunier, A.W. de Groot, W.L. Winniford, F.A. Van Damme, R.J. Pell, J.W. Lyons, *Macromolecules* 43 (2010) 3710
- [11] B. Trathnigg, S. Feichtenhofer, M. Kollroser, *J. Chromatogr. A* 786 (1997) 75.
- [12] I.A. Haidar Ahmad, A.M. Striegel, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1589.
- [13] B. Coto, J.M. Escola, I. Suárez, M.J. Caballero, *Polym. Test* 26 (2007) 568.
- [14] J.L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, 2<sup>a</sup> ed., Elsevier Science, Nueva York, 1999.

- [15] T. Housaki, K. Satoh, K. Nishikida, M. Morimoto, *J. Chromatogr.* 517 (1990) 209.
- [16] R.P. Markovich, L.G. Hazlitt, L. Smith-Courtney, en: *Chromatography of Polymers: Characterization by SEC and FFF*, T. Provder (Ed.) ACS Symposium Series Vol. 521. American Chemical Society, Washington, 1993, págs. 270–276.
- [17] J.V. Dawkins, M. Hemming, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 3107.
- [18] M.G. Pigeon, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 303.
- [19] P.J. DesLauriers, D.C. Rohlffing, E.T. Hsieh, *Polymer* 43 (2002) 159.
- [20] P.J. DesLauriers, en: *Multiple Detection in Size-Exclusion Chromatography*, A.M. Striegel (Ed.) ACS Symposium Series Vol. 893. American Chemical Society, Washington, 2005, págs. 210–229.
- [21] Z. Zhang, R. Saetre, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 12 (2007) 185.
- [22] C. Piel, A. Albrecht, C. Neubauer, C.W. Klampfl, J. Reussner, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 2607.
- [23] J.B.P. Soares, R.F. Abbott, J.N. Willis, X. Liu, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 3383.
- [24] J.N. Willis, J.L. Dwyer, X. Liu, W.A. Dark, en: *Chromatography of Polymers: Hyphenated Multidimensional Techniques*, T. Provder (Ed.) ACS Symposium Series Vol. 731. American Chemical Society, Washington, 1999, págs. 226–231.
- [25] P. Tackx, S. Bremmers, E. Geladé, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 6 (2000) 147.
- [26] L. Verdurmen-Noël, L. Baldo, S. Bremmers, *Polymer* 42 (2001) 5523.
- [27] H. Pasch, E. Goede, P. Mallon. *Macromol. Symp.* 312 (2012) 174.
- [28] J.V. Bosch, A. Ortín, B. Monrabal, *International GPC Symposium Proceedings*, Arizona, 1998, págs. 633–640.

- [29] J. Montesinos, R. Tarín, A. Ortín, B. Monrabal, 1st International Conference on Polyolefins Characterization, Houston, 2006.
- [30] A. Ortin, B. Monrabal, J. Montesinos, M.P. del Hierro, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 65.
- [31] I. Suárez, M.J. Caballero, B. Coto, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 42.
- [32] I. Suárez, M.J. Caballero, B. Coto, *Polymer Eng. Sci.* 51 (2011) 317.
- [33] Y. Yu, P.J. DesLauriers, 23rd International Polyolefins Conference, Houston, 2011.
- [34] D. Lee, M.D. Miller, D.M. Meunier, J.W. Lyons, J.M. Bonner, R.J. Pell, C.L. Pi Shan, T. Huang, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 7173.
- [35] J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 5<sup>a</sup> ed., Pearson Education, Harlow, 2005, págs. 114–120
- [36] L. Romero, A. Ortín, B. Monrabal, J.R. Torres-Lapasió, M.C. García-Álvarez-Coque, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 157.



## **CAPÍTULO 4**

**APLICACIÓN DE UN DETECTOR IR DE FILTROS  
ACOPLADO A CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE  
GEL PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN  
A LO LARGO DE LA DISTRIBUCIÓN DE MASAS  
MOLECULARES EN COPOLÍMEROS DE POLIOLEFINAS**



#### 4.1. Resumen

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es la técnica utilizada habitualmente, a alta temperatura, para analizar la distribución de masas moleculares (*molar mass distribution*, MMD) en poliolefinas. La distribución del comonomero a lo largo de la MMD en un copolímero es una característica microestructural clave, que determina las propiedades macroscópicas del material, y por lo tanto, la gama de posibles propiedades y aplicaciones. Para cuantificar el contenido en comonomero, esto es, la composición química en copolímeros, se hace uso de detección por infrarrojos (IR). En este capítulo, se describe el acoplamiento directo de un detector IR de tecnología moderna, basado en el uso de filtros, a un instrumento de GPC de alta temperatura, que hace uso de una celda de flujo sometida a calefacción.

Los análisis se llevaron a cabo mediante el registro continuo de los cromatogramas de absorbancia IR en bandas seleccionadas, con distinta sensibilidad a las diferentes unidades de monómero. El cociente de bandas IR se calcula, a continuación, en cada punto del cromatograma para determinar la composición química promedio de cada fracción de masa molecular, tras la separación GPC. La elevada sensibilidad de este método de detección IR permite la inyección de concentraciones bajas de la muestra y el uso de condiciones estándar de análisis mediante GPC, por lo que la calidad cromatográfica no se ve comprometida, incluso en los casos en los que existen fracciones con masas moleculares muy elevadas. Se discute el análisis de las variaciones de comonomero a lo largo de la distribución de la masa molecular en copolímeros de poliolefina. Finalmente, se presentan aplicaciones seleccionadas del método a copolímeros de polietileno y polipropileno.

## 4.2. Introducción

Es un hecho bien conocido que las poliolefinas son polidispersas en relación a su longitud de cadena, por lo que a menudo se caracterizan por su distribución de masas moleculares (*molecular mass distribution*, MMD). También es sabido que la mayoría de poliolefinas de interés industrial son copolímeros, con una cierta heterogeneidad en su composición química, y por lo tanto, también deben ser descritos de acuerdo a la distribución de su composición química (*chemical composition distribution*, CCD). Por otra parte, para caracterizar completamente las resinas de poliolefinas, se requiere la interacción de ambas características microestructurales (masa molecular y composición química) mediante la obtención de la distribución bivariante MMD×CCD.

La cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*, GPC), también conocida como cromatografía de exclusión por tamaños (*size exclusion chromatography*, SEC), operada a alta temperatura (135–160°C), se utiliza habitualmente para la determinación de la MMD en poliolefinas, en la mayoría de los casos acoplada a varios detectores en línea [1,2]. Por su parte, para el análisis de la CCD, se hace uso de técnicas basadas en la cristalización (TREF: *temperature rising elution fractionation* [3], CRYSTAF: *crystallization analysis fractionation* [4], y CEF: *crystallization elution fractionation* [5]), o más recientemente, métodos cromatográficos de interacción a alta temperatura [6–9]. Una caracterización más completa de la distribución bivariante MMD×CCD requiere fraccionamiento preparativo, seguido del análisis de las fracciones mediante RMN, GPC, TREF y otras técnicas. Sin embargo, estos enfoques no siempre son convenientes debido al alto coste en tiempo, equipo y otros recursos [10,11]. También existen métodos bidimensionales, a escala

analítica, para el fraccionamiento cruzado completo de poliolefinas, ya sea mediante TREF×GPC [12,13], o mediante el acoplamiento cromatografía líquida de alta temperatura×GPC, de introducción más reciente [14]. Sin embargo, la caracterización completa de la MMD×CCD bivalente mediante estas técnicas requiere largos tiempos de análisis y el tratamiento de los datos, cuya interpretación es bastante compleja, por lo que existe una necesidad de alternativas más rápidas y simples para estudiar la dependencia de la composición química con la masa molecular, incluso si no se obtiene la distribución bivalente completa. En este sentido, el acoplamiento del detector IR a GPC (GPC-IR) ha demostrado ser muy útil, ya que proporciona información sobre la composición química promedio a lo largo de la MMD, en un tiempo relativamente corto, siendo así más apropiado para su aplicación como método de rutina para la caracterización de poliolefinas.

Se han descrito tres tipos de acoplamientos de GPC de alta temperatura (*high temperature*, HT) a detección IR para el análisis de poliolefinas: (i) acoplamiento a FTIR fuera de línea, en el que el eluyente del GPC se deposita sobre un disco giratorio de germanio, y el sólido obtenido tras la evaporación del disolvente se analiza fuera de línea mediante FTIR para conocer su composición química [15], (ii) acoplamiento FTIR en línea, donde los niveles de ramificaciones en el eluyente se miden en una celda de flujo sometida a calefacción, colocada dentro de un espectrómetro FTIR [16–20], y (iii) acoplamiento en línea a un detector IR de filtros [21–25]. El método FTIR fuera de línea es el más potente para realizar estudios cualitativos de mezclas complejas, ya que proporciona el espectro completo de la muestra una vez que el disolvente se elimina, pero posee limitaciones para su aplicación cuantitativa, debido principalmente a dificultades relacionadas con la evaporación del

disolvente y la obtención de un depósito consistente del soluto en el disco giratorio. El inconveniente de los métodos en línea es la fuerte absorción del disolvente, lo que limita la ventana de transmisión para el análisis. Sin embargo, los resultados cuantitativos han demostrado ser exactos y reproducibles, debido a las condiciones analíticas estables proporcionadas por el flujo continuo a través de la celda de detección. En distintos estudios, en los que se ha comparado FTIR con los detectores IR de filtros, se ha llegado a la conclusión de que ambos detectores pueden ser utilizados con éxito para el estudio de la heterogeneidad en la composición química, a lo largo de la MMD en poliolefinas [26,27]. El método FTIR en línea puede poseer cierta ventaja respecto a la sensibilidad, cuando se utiliza nitrógeno líquido para enfriar el detector, aunque resulta menos práctico que los detectores IR de filtros, debido a que no se halla totalmente automatizado, la recalibración es laboriosa, y el tratamiento de los datos puede ser complejo. En contraste, los detectores IR de filtros son muy simples en cuanto a su tecnología, no requieren nitrógeno líquido, sino un refrigerador termoeléctrico tipo Peltier (*thermo-electric cooler*, TEC), y son también simples en cuanto a esfuerzo de calibración y procesamiento de los datos.

En los años 70, se describió un detector IR no dispersivo para el análisis de poliolefinas mediante GPC, presentándose como la alternativa más versátil y práctica para la detección de la masa y el análisis de la composición química [28]. Como detector de masa, el detector IR es lineal en el intervalo de concentraciones de interés, a diferencia de los detectores evaporativos (i.e. fotómetro evaporativo de dispersión de luz, *evaporative light scattering detector*, ELSD), y la sensibilidad y la relación señal/ruido (*signal-to-noise ratio*, SNR) son excelentes, así como la estabilidad de la línea base, que a veces se convierte en un problema con los refractómetros diferenciales utilizados a

alta temperatura. Los detectores IR de filtros de múltiples bandas poseen la ventaja adicional de medir simultáneamente la concentración y la composición química del eluido, utilizando una única celda de bajo volumen muerto. Se han descrito métodos alternativos para detectar la heterogeneidad química en función de la masa molecular, haciendo uso de una combinación de detectores [29,30], aunque los que hacen uso de detectores UV no son aplicables a poliolefinas, ya que éstas no absorben en el UV.

En el trabajo presentado en este capítulo, se describen los principios de funcionamiento de un detector IR de tecnología moderna y alta sensibilidad, basado en el uso de filtros, acoplado a un instrumento de HT-GPC. Este detector IR se utiliza como detector de masa para el análisis de la MMD, y es también sensible a la composición química para la determinación del contenido promedio de comonomero, o ramificaciones de cadena corta (*short chain branching*, SCB), en función de la masa molecular. Se evalúa su linealidad y sensibilidad como detector de masa, así como la pequeña influencia de la naturaleza química de las poliolefinas analizadas sobre el factor de respuesta del detector. Se describe, con cierto detalle, un procedimiento de calibración para cuantificar la composición química, utilizando un conjunto pequeño de materiales de referencia, tanto homogéneos como heterogéneos [31]. Se estima el error en la determinación de la SCB mediante una ecuación basada en el ruido de fondo en las señales de absorbancia y la pendiente de la recta de calibrado, y se compara con el error obtenido a partir de análisis replicados. Ambas medidas resultan muy similares, por lo que la ecuación utilizada para la estimación del error se puede considerar fiable. También se demuestra que el método de cálculo del error es útil para encontrar el intervalo de masa molecular para el que los datos de SCB pueden ser considerados válidos.

Por último, se compara el uso del detector IR de filtros con un detector FTIR en línea, a través del análisis de un polietileno industrial de alta densidad (*high density polyethylene*, HDPE), utilizando las condiciones analíticas estándar en cada caso. Se presentan y comentan una serie de ejemplos de aplicación para resinas de poliolefinas de distinta naturaleza, incluyendo HDPE, polietileno lineal de baja densidad (*linear low density polyethylene*, LLDPE) obtenido con diferentes catalizadores, polietileno (PE) con ambos tipos de ramificaciones, de cadena larga (*long chain branching*, LCB) y SCB, así como copolímeros de etileno-propileno (EP).

### **4.3. Parte experimental**

#### ***4.3.1. Materiales de referencia y muestras***

Se analizaron varias series de copolímeros homogéneos de etileno- $\alpha$ -olefinas. Se seleccionaron copolímeros de etileno-octeno (EO), a partir de un kit de calibración de Polymer Char. Se hizo uso también de dos series de copolímeros de etileno-hexeno (EH) sintetizados en el Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) de la Universidad de Lyon [32], y se obtuvo de una industria una serie adicional de etileno-buteno (EB). La cantidad de comonomero se determinó mediante  $^1\text{H}$  RMN, o bien  $^{13}\text{C}$  RMN cuando el porcentaje en moles era inferior al 1% [32]. La masa molecular de los copolímeros en estas series es lo suficientemente elevada como para poder desprestigiar los grupos metilo en los extremos de las cadenas, en la caracterización mediante  $^1\text{H}$  RMN y en la calibración IR, y por lo tanto, la frecuencia de ramificaciones de cadena corta se tomó como equivalente a la frecuencia de grupos  $\text{CH}_3$ .

Se emplearon estándares de PE lineal (SRM 1475 y 1483, NIST, Gaithersburg, EE.UU.), y de un homopolímero de polipropileno (PP) isotáctico industrial, para el estudio de la respuesta del detector IR como detector de masa. También se utilizaron otras muestras (LLDPE, HDPE y EP), de diferentes fuentes industriales, para ilustrar la metodología de uso del detector IR.

#### ***4.3.2. Instrumentación***

Todos los análisis se realizaron en un instrumento de HT-GPC, modelo GPC-IR (Polymer Char, Paterna, Valencia), usando condiciones experimentales típicas para poliolefinas: 1,2,4-triclorobenceno (TCB), (Acros Organics, Geel, Bélgica) estabilizado con 300  $\mu\text{g/mL}$  de butil-hidroxitolueno (BHT) (Scharlab, Sentmenat, España), como fase móvil, tres columnas PLgel Olexis acopladas de tamaño de partícula 13  $\mu\text{m}$  (Agilent, Waldbronn, Alemania), termostalizadas a 150°C, así como un bucle de inyección de 200  $\mu\text{L}$ , y un caudal de bombeo para el GPC de 1.0 mL/min. Las muestras se disolvieron en el instrumento a 160°C, con agitación suave durante una hora, y se filtraron de forma automática previamente a la inyección, a través de un filtro de 10  $\mu\text{m}$  incorporado en el instrumento. Para realizar los análisis, una cantidad representativa de 16 mg de la muestra se disolvió en 8 mL del disolvente, tomado del depósito de fase móvil.

El cromatógrafo se equipó con un detector IR de filtros de múltiples bandas integrado, de alta sensibilidad (modelo IR5-MCT, Polymer Char), conteniendo un sensor de mercurio-cadmio-teluro (MCT) enfriado termoeléctricamente y optimizado para funcionar en el intervalo espectral de la aplicación. Las medidas de absorbancia se realizaron con una celda de 13  $\mu\text{L}$  de volumen interno, sometida a calefacción. Se obtuvo la absorbancia IR total del CH

(utilizada como señal de masa) con un filtro bastante amplio, centrado alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que recoge la absorbancia debida a todos los enlaces C-H en las moléculas de poliolefinas. El detector IR5-MCT incluye además dos filtros de banda estrecha sintonizados a la región de absorción asociada a los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) y metileno ( $\text{CH}_2$ ). Se producen corrientes separadas y continuas de datos de absorbancia, medidos a través de cada uno de los filtros IR selectivos (que se denominarán "canales del detector"), a una frecuencia de adquisición de un punto por segundo.

Se obtuvo la MMD mediante la aplicación del principio de calibración universal, utilizando un viscosímetro en línea integrado en el equipo, junto con el canal de concentración del detector IR, y un conjunto de 10 patrones estrechos de poliestireno, en el intervalo de 682 a 3742000 g/mol. Todo el procesamiento de los datos de GPC, incluyendo la calibración y el análisis de la SCB, se llevó a cabo utilizando el paquete de software GPC One®.

#### **4.4. Resultados y discusión**

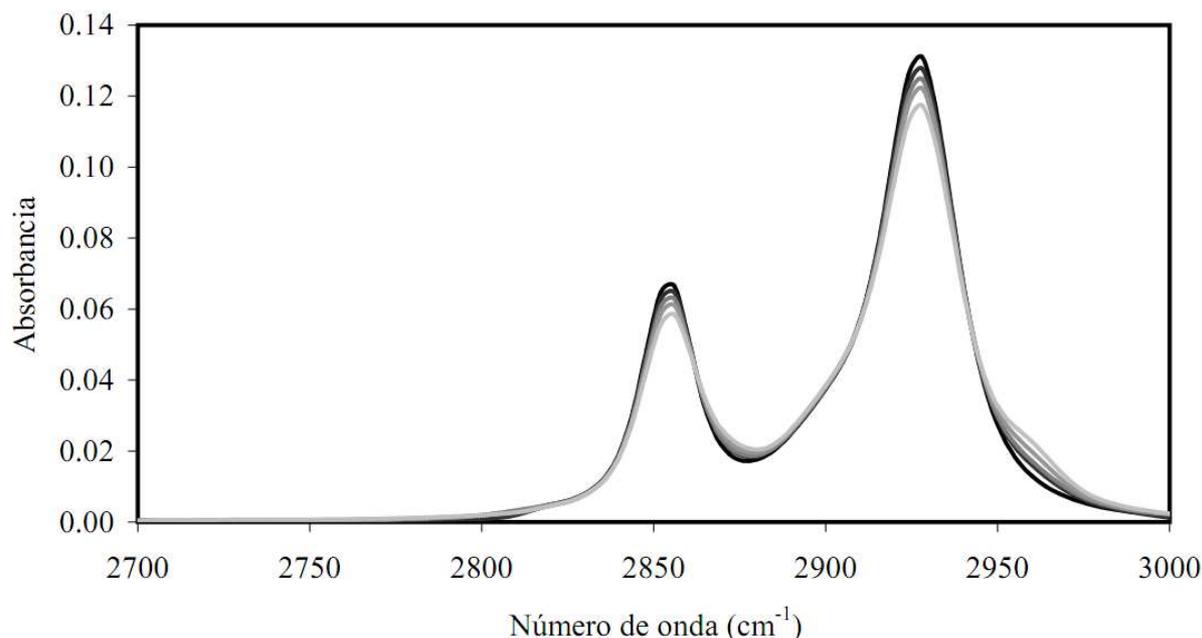
##### ***4.4.1. Principios operacionales del detector IR de filtros IR5-MCT como detector de la composición química***

Debido a las diferencias en los espectros de absorción IR del monómero que constituye la cadena principal del polímero y de las unidades de comonómero, es posible cuantificar la fracción de comonómero en un copolímero. El detector IR puede actuar, por lo tanto, como un detector sensible a la composición química. En el caso más común de sistemas de dos componentes, el espectro de absorbancia del homopolímero se modifica a las longitudes de onda específicas de las unidades del comonómero añadido. Si se

comparan los espectros con área normalizada, la absorbancia relativa en las longitudes de onda específicas al comonomero se incrementa, mientras que disminuye la absorbancia relativa a las longitudes de onda específicas al monómero de la cadena principal. La magnitud en la que la absorbancia se incrementa o disminuye a las distintas longitudes de onda viene determinada por los respectivos coeficientes de absorción molar de los dos monómeros. Este doble efecto se puede visualizar en la Figura 4.1, donde se representan los espectros de una serie de copolímeros de poli(etileno-*co*-1-octeno), adquiridos en el tiempo del máximo del pico cromatográfico, utilizando un detector FTIR con una celda de flujo conectada tras las columnas del instrumento GPC.

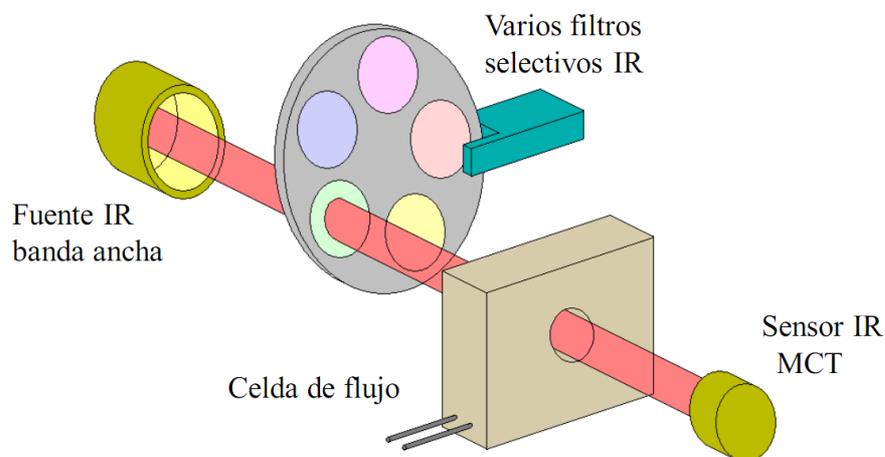
Una inspección de la Figura 4.1 indica que las variaciones en los espectros debidas a la adición de comonomero se limitan a ciertas regiones estrechas, mientras que otras regiones permanecen prácticamente sin cambios, o bien no exhiben absorbancia significativa (números de onda por debajo de  $2800\text{ cm}^{-1}$ ). Por consiguiente, deben utilizarse filtros de interferencia de banda estrecha para seleccionar la radiación IR dentro de las bandas que presentan variaciones que se correlacionan con la cantidad de comonomero.

De la observación de los espectros de la Figura 4.1, se puede también concluir que utilizando un filtro de banda ancha que cubra todos los picos de absorción, las diferentes contribuciones se anulan prácticamente entre sí, y se obtiene una señal de absorbancia total que se ve poco afectada por las diferencias en contenido de comonomero. Un detector IR basado en filtros de interferencia origina una señal proporcional a la masa, mediante el uso de este tipo de filtro de banda ancha.



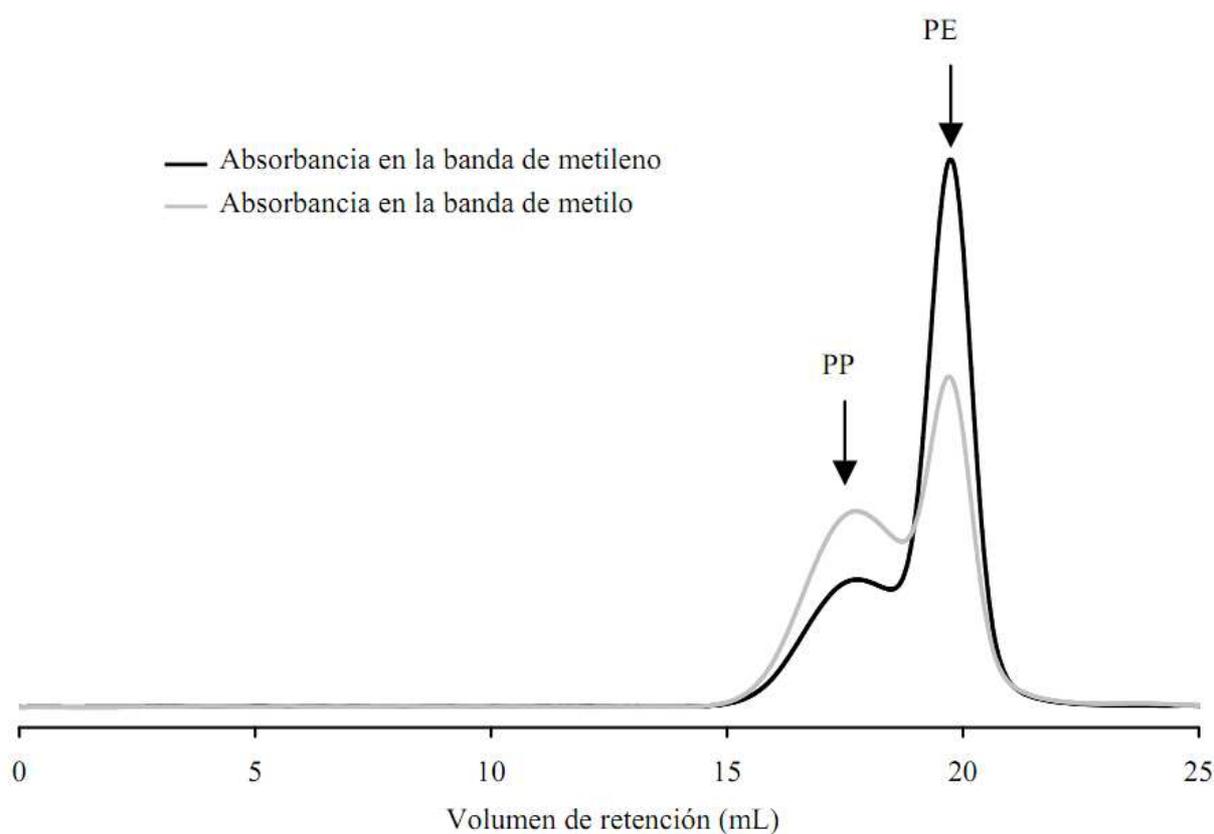
**Figura 4.1.** Espectro de una serie de copolímeros de poli(etileno-*co*-1-octeno), con contenidos de octeno de 2, 13, 17, 27 y 36% (p/p), estimados con un detector FTIR. Los colores más claros indican contenidos de comonómero más elevados.

En la Figura 4.2, se representa un montaje típico del detector IR de filtros, en el que se utiliza una fuente IR de amplio espectro para generar la radiación primaria, y un semiconductor MCT de elevada sensibilidad para detectar la radiación en los intervalos de longitud de onda seleccionados. Se coloca una celda de flujo de pequeño volumen delante del detector, con ventanas transparentes a la radiación IR en la región de interés. Los filtros se han montado sobre un carrusel que gira continuamente a varias revoluciones por segundo. La radiación IR, dentro de un intervalo definido de números de onda, atraviesa la muestra en la celda y alcanza el detector, dando lugar a una lectura de absorbancia.



**Figura 4.2.** Esquema de un detector IR de filtros.

Como demostración de los principios anteriores, en la Figura 4.3 se han incluido los cromatogramas continuos de GPC-IR generados por el detector IR de filtros en las dos bandas que presentan una variación espectral máxima (debida a los grupos metilo y metileno), para una mezcla al 50% de homopolímeros de PP y PE, con diferentes masas moleculares. Es evidente que los dos componentes pueden ser discriminados de acuerdo a la altura relativa de los dos picos. La banda del metileno exhibe una mayor sensibilidad al componente de PE respecto al PP, lo que contrasta con la respuesta más uniforme observada para la banda del metilo. Combinando la información en ambas bandas, se puede cuantificar el etileno en función del volumen de elución, tras realizar una correcta calibración con materiales de referencia.



**Figura 4.3.** Cromatogramas de absorbancia en las bandas asociadas a la absorción del metilo y metileno, para una mezcla al 50% de dos homopolímeros: PP de distribución de masas moleculares amplia y PE lineal de masa molecular pequeña (SRM 1483).

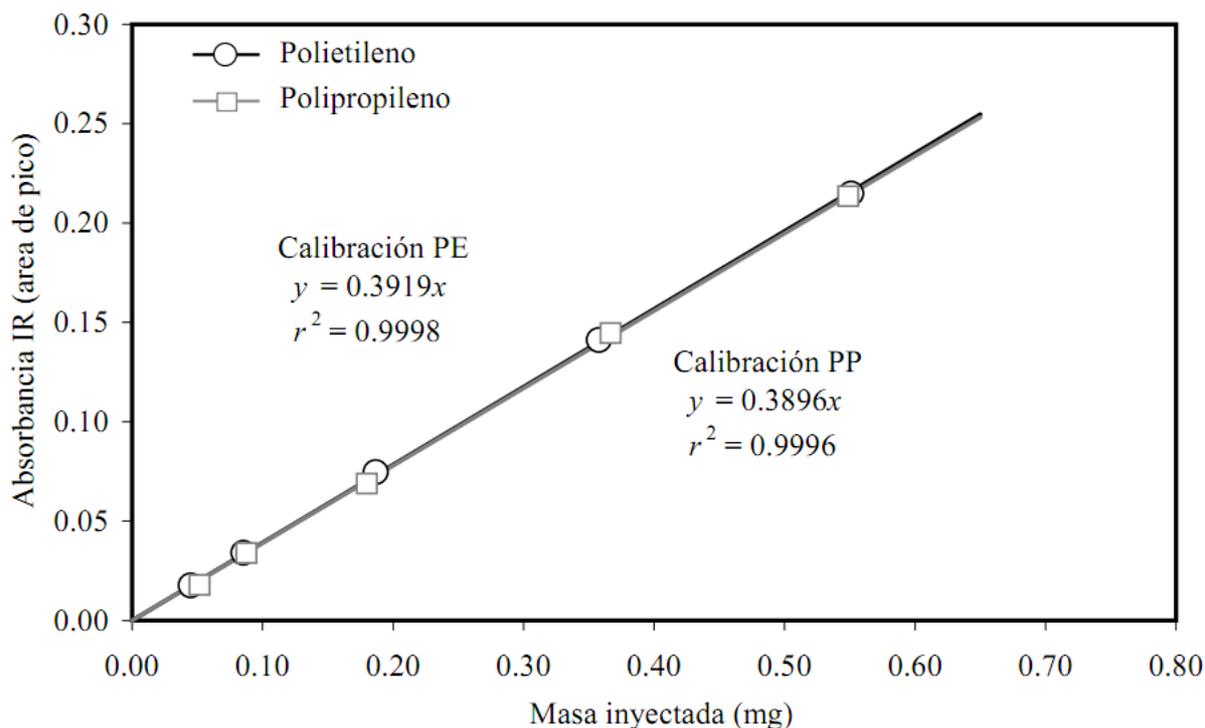
#### **4.4.2. Detector IR de filtros como detector lineal de masa**

Como puede observarse en la Figura 4.4, el detector IR de filtros mostró una buena linealidad como detector de masa, en el intervalo de concentraciones utilizado para el análisis GPC. Otros autores también han encontrado una buena linealidad, aunque con diferencias en la sensibilidad hacia los homopolímeros de PE y PP [33], lo cual significaría que la respuesta del detector se ve afectada

por la composición química de la muestra. Huang et al. propusieron un procedimiento para corregir este efecto [34], de modo que pueda obtenerse con el detector IR la concentración real, incluso en ese caso. En el Capítulo 6 se aborda esta problemática con más detalle.

En estas experiencias, se inyectó una cantidad de muestra correspondiente a un bucle de 200  $\mu\text{L}$  y las concentraciones en el vial oscilaron entre 0.25 y 3.0 mg/mL, cubriendo el intervalo habitual en el análisis de poliolefinas mediante GPC. Se debe señalar que las concentraciones reales que alcanzan la celda del detector tras la separación GPC son a menudo de 10 a 20 veces inferiores a la concentración en el vial analítico. Al utilizar detectores IR de filtros en otras técnicas con intervalos de concentración mayores, se debe comprobar y compensar cualquier efecto de no linealidad. Ése es el caso de CRYSTEX, una técnica diseñada para la determinación de la fase amorfa en PP y copolímeros, donde la concentración puede alcanzar los 5 mg/mL, y no existe una columna que diluya la muestra antes de alcanzar el detector (ver Capítulo 10) [35].

Como se discutió en la sección anterior, se pudo encontrar un filtro óptico de selección de banda apropiado, que ofrecía una respuesta uniforme (independiente de la composición química), para poliolefinas con diferentes proporciones de grupos metilo y metileno. La selección cuidadosa del filtro de interferencia proporcionó factores de respuesta prácticamente iguales para los homopolímeros de PP y PE. Esto significa que la respuesta será muy estable para todo tipo de poliolefinas, incluyendo copolímeros, y por lo tanto, el detector IR de filtros opera como un detector universal para este tipo de polímeros sintéticos. En este sentido, es notable la buena concordancia de las rectas de calibrado obtenidas para los homopolímeros de PP y PE, superpuestas en la Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Rectas de calibrado obtenidas con el detector IR de filtros como detector de masa para homopolímeros de PP y PE (SRM 1475), mostrando una excelente linealidad y una sensibilidad muy similar. Las áreas de los picos de los cromatogramas IR se obtuvieron con un filtro ancho que incluía las bandas de absorbancia de metilo y metileno.

Debido a los beneficios asociados a los sensores MCT optimizados, dotados de refrigeración Peltier y elementos ópticos de alto rendimiento energético, los detectores IR de filtros de tecnología moderna alcanzan fácilmente valores de SNR por encima de 1000 en el canal de concentración del CH, incluso con muestras con MMD bimodal y un índice de polidispersidad (PDI) por encima de 25. Por ejemplo, en el caso del HDPE bimodal que se muestra en la Figura 4.11 (PDI = 28.5), el ruido de la línea base fue de  $1.8 \times 10^{-5}$  unidades de absorbancia (medido como desviación estándar para un intervalo de muestreo de 5 min seleccionado antes del inicio del pico), y el pico de absorbancia tenía

un valor 0.022 unidades, lo cual se traduce en una SNR de 1220 y un límite de detección inferior a 0.1 µg/mL.

#### ***4.4.3. Detector IR de filtros como detector de composición química:***

##### ***calibración utilizando un conjunto pequeño de estándares homogéneos***

La señal analítica correlacionada con la composición química del copolímero de poliolefinas es el cociente del canal de absorbancia sensible a los grupos metilo respecto del canal sensible al metileno, una vez sustraída la línea base en los cromatogramas. Esta señal analítica se denominará "cociente de bandas IR". En general, este cociente de bandas puede correlacionarse con cualquier propiedad que indique la composición química, tal como la fracción molar o la fracción en peso de comonomero en un copolímero. Sin embargo, es más conveniente utilizar la frecuencia de grupos metilo en la molécula de copolímero, expresada en unidades de grupos metilo por cada mil átomos de carbono totales ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ), ya que es el balance entre los grupos metilo y metileno lo que define la absorbancia de una muestra determinada, en cada banda observada por el detector, y por lo tanto, el cociente de bandas IR.

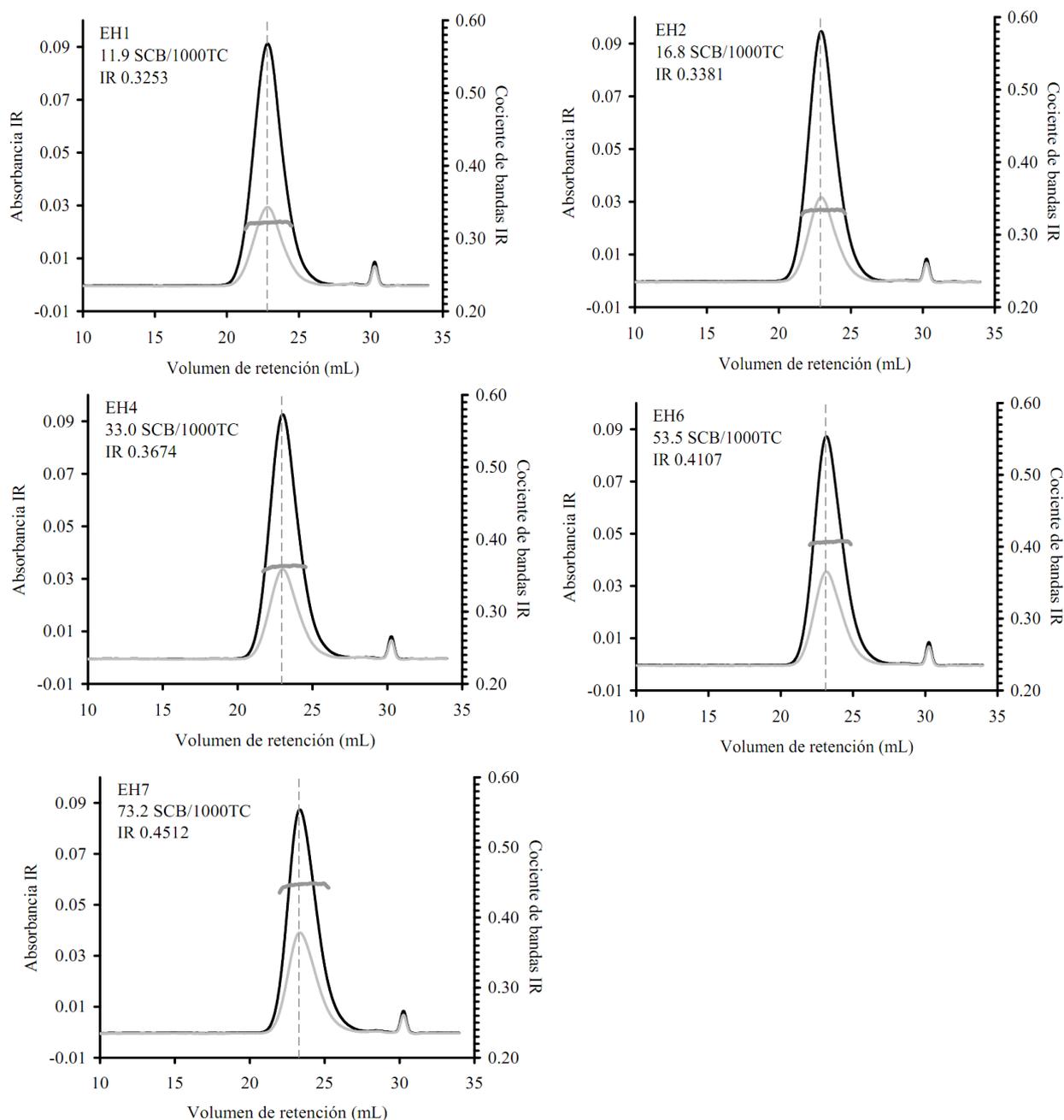
En el caso de un detector de banda múltiple, se puede disponer de bandas adicionales, por lo que es posible definir otros cocientes de bandas como señal analítica (e.g., el canal sensible al metilo respecto el canal de concentración total). Se pueden obtener distintas correlaciones respecto a la composición química para diferentes señales analíticas, y es posible comparar su rendimiento mediante el uso de parámetros estadísticos basados en el intervalo de confianza de las rectas de calibrado [31].

El procedimiento de calibración más directo se basa en el análisis de una serie de materiales de copolímero de referencia, con una composición química uniforme a lo largo de su MMD. Éste es el caso de los copolímeros producidos por un catalizador con un único centro activo (*single site catalyst*, SSC), o para las fracciones de composición homogénea obtenidas mediante fraccionamiento preparativo. Estos materiales pueden inyectarse en el instrumento GPC sin necesidad de realizar ninguna modificación, es decir, manteniendo las columnas conectadas en línea, y siguiendo los mismos procedimientos de preparación y análisis necesarios para cualquier otra muestra analizada en el sistema. Se han descrito otros métodos en los que los estándares se inyectan directamente en el detector sin pasar por las columnas, lo cual requiere cambios en la configuración de las conexiones en el equipo, lo que resulta un serio inconveniente.

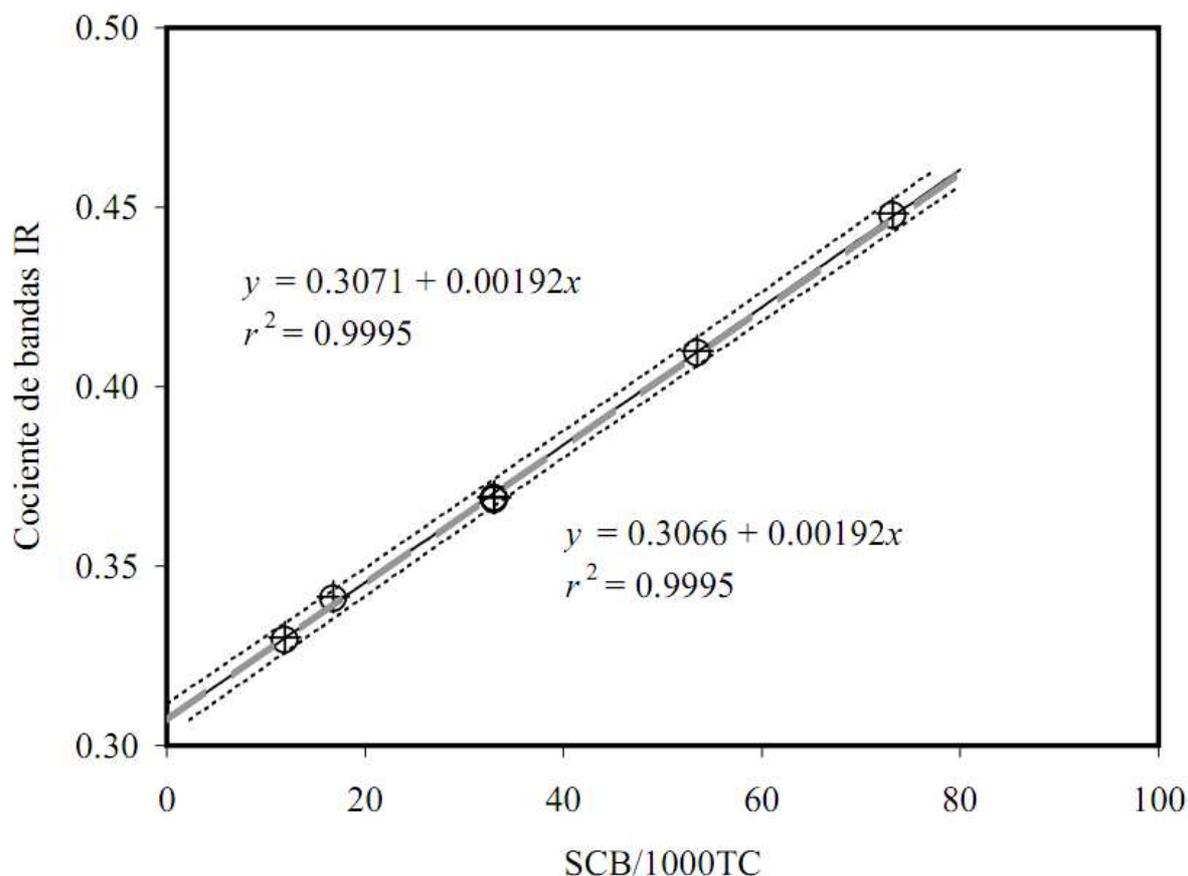
Teniendo en cuenta el hecho de que la composición química es uniforme, el cociente de bandas IR permanece constante a lo largo de todo el cromatograma de la muestra. El nivel de ruido, y por lo tanto la precisión en dicho cociente de señales IR, se deteriora al disminuir el nivel de las señales de absorbancia hacia ambos extremos del cromatograma, mientras que se obtiene una máxima precisión alrededor del máximo del pico. Por consiguiente, el valor del cociente de bandas IR en el máximo del pico de absorbancia se toma como parámetro representativo de la señal analítica para este tipo de referencias de composición homogénea.

En la Figura 4.5, se representan los cromatogramas y el cociente de bandas IR en los alrededores del máximo del pico, para un conjunto de referencias SSC con distintas composiciones químicas promedio. Se observa, claramente, la tendencia a un cociente de bandas IR mayor con el aumento en el contenido de SCB/1000TC. En la Figura 4.6, se muestra la recta de calibrado con esta serie de estándares homogéneos, basada en el cociente de bandas IR medida en el máximo del pico, junto con las bandas de incertidumbre (o confianza) a un nivel de confianza del 95%. Se han superpuesto dos rectas de calibrado medidas en días distintos para mostrar la excelente reproducibilidad, como puede comprobarse también observando las ecuaciones de calibrado incluidas en la figura.

Los valores que delimitan la anchura de la banda de confianza (calculados mediante la Ecuación (3.1) en el Capítulo 3) se pueden utilizar como un parámetro de control para medir la calidad del detector, cuando se utiliza el mismo conjunto de calibración, a lo largo de un período de tiempo prolongado. Las bandas de confianza relativamente estrechas y la buena linealidad observada sugieren que el método de calibración basado en un conjunto pequeño de estándares es adecuado, y un buen compromiso respecto al esfuerzo experimental.



**Figura 4.5.** Análisis GPC-IR de una serie de copolímeros SSC de poli(etileno-co-1-hexeno), con una frecuencia de SCB en el intervalo 12–73 SCB/1000TC. En todos los casos, el pico mayor corresponde al canal de absorbancia del metileno y el menor, al canal del metilo. La línea plana dibujada alrededor del máximo del pico indica el cociente entre los dos cromatogramas.

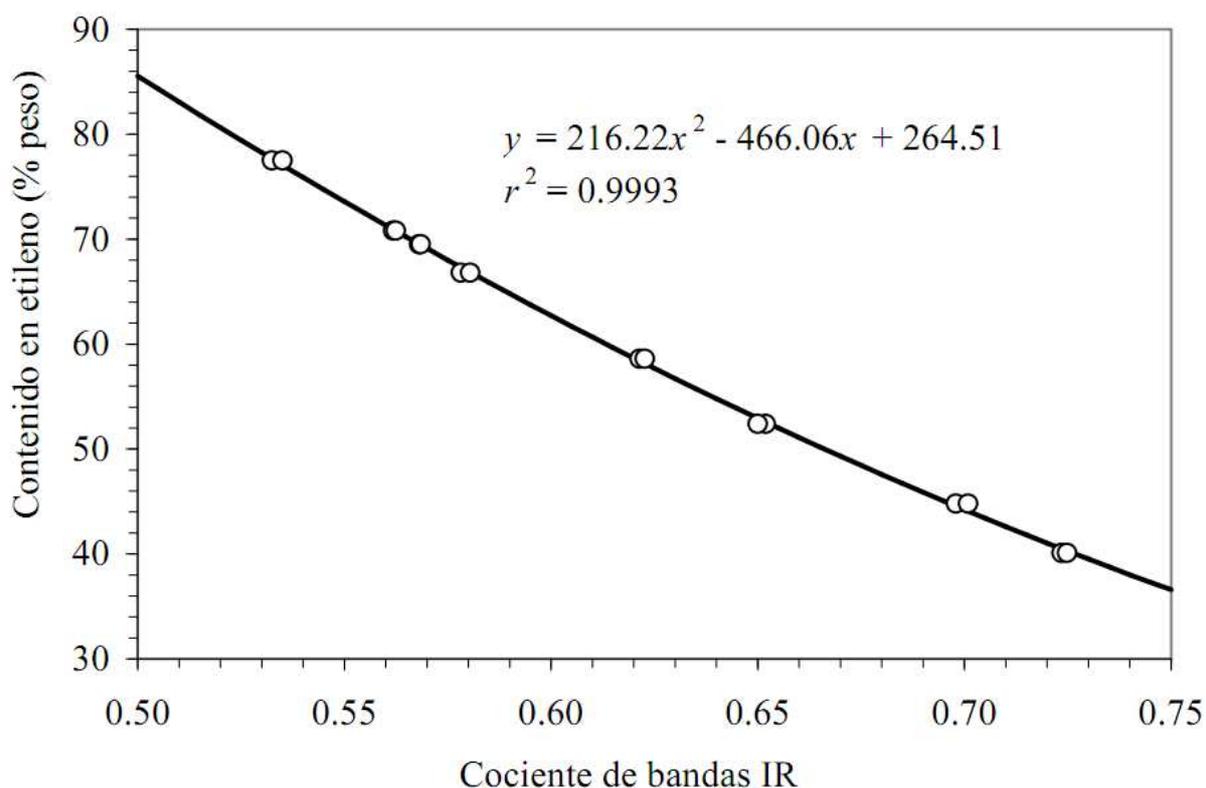


**Figura 4.6.** Calibrado de composición química para copolímeros homogéneos de poli(etileno-co-1-octeno). En el gráfico, se han superpuesto dos réplicas de los conjuntos de datos como círculos y cruces, y las líneas de calibrado como línea continua negra fina y línea discontinua gris gruesa. Se han dibujado también las correspondientes bandas de confianza como líneas punteadas.

#### 4.4.4. Calibración con materiales no homogéneos

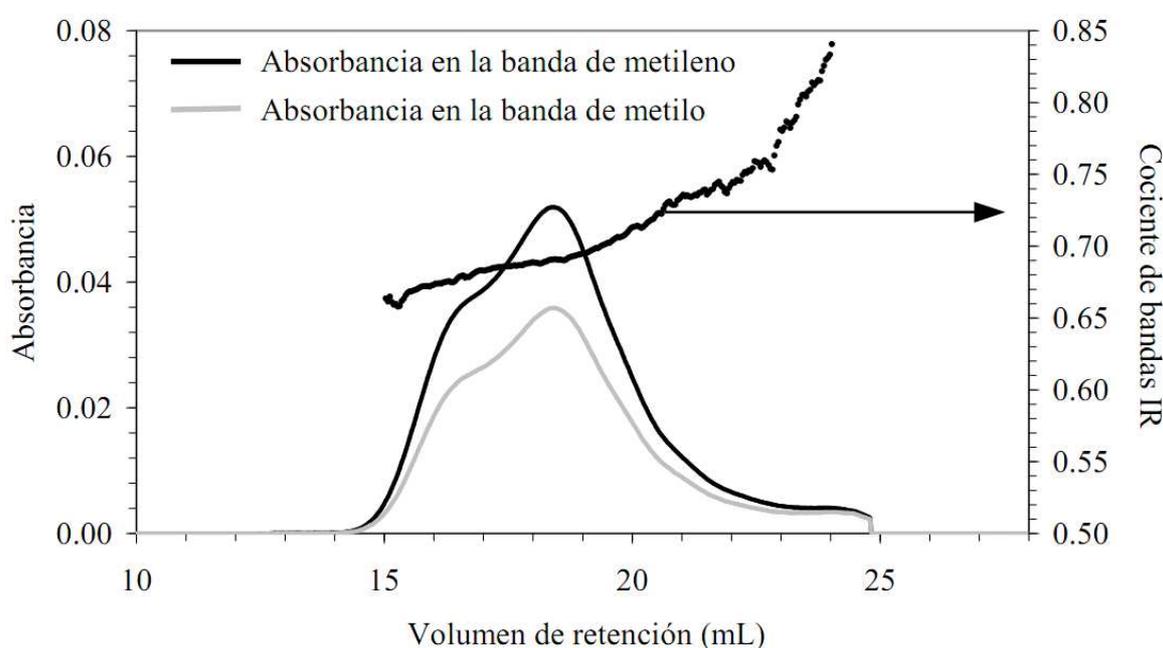
También es posible la calibración del detector IR de filtros con materiales de referencia no homogéneos, aunque en este caso se debe utilizar el cociente de áreas de los cromatogramas, en lugar del cociente de alturas del máximo de los picos. Cuando la composición del copolímero no es homogénea, el cociente de bandas IR no es constante en función del volumen de elución, sino que

aparece una cierta deriva. Por lo tanto, el nivel de ese parámetro para cualquier punto en particular del cromatograma no es representativo de la composición promedio de la muestra. Sin embargo, las áreas de los cromatogramas completos sí representan adecuadamente la composición de la muestra en su totalidad, independientemente del nivel de separación logrado en el análisis mediante GPC. Esto se demuestra por la suavidad de la curva de calibrado obtenida con una serie de copolímeros de EP (Figura 4.7), que presentaban una apreciable heterogeneidad en su relación masa molecular/composición química.



**Figura 4.7.** Calibrado de composición química (cociente de bandas IR frente al contenido en peso de etileno) para copolímeros de EP no homogéneos. Los conjuntos de datos representados corresponden a réplicas.

En este caso, posiblemente debido a la mayor variación en el intervalo de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ , fue necesario hacer uso de un ajuste polinómico de segundo orden, en lugar de una recta de calibrado. En la Figura 4.8, se muestran los cromatogramas de absorbancia y el cociente de bandas IR para uno de los copolímeros de EP utilizados como referencia (con un porcentaje en peso promedio de 44.8).

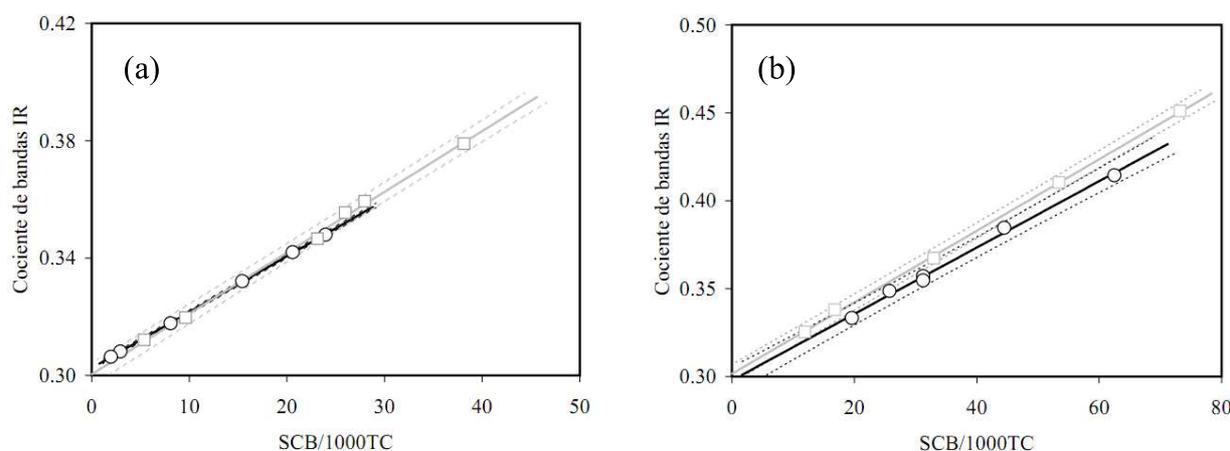


**Figura 4.8.** Análisis mediante GPC-IR de uno de los copolímeros de EP utilizados para obtener el calibrado mostrado en la Figura 4.7, que contiene un 44.8% (p/p) de etileno.

#### 4.4.5. Efecto del tipo de comonomero en el calibrado del detector IR de filtros

Cuando se utilizan como estándares series de diferentes tipos de copolímeros homogéneos de polietileno- $\alpha$ -olefina, las rectas de calibrado pueden ser ligeramente distintas, lo que indica cierta diferencia en la

sensibilidad del detector debida al tipo de comonomero. Esta distinta respuesta se ilustra en la Figura 4.9b para el caso de copolímeros de poli(etileno-*co*-1-hexeno) (EH) y poli(etileno-*co*-1-buteno) (EB), que contrasta con la respuesta altamente similar obtenida con copolímeros de poli(etileno-*co*-1-hexeno) y poli(etileno-*co*-1-octeno) (EO), tal como se muestra en la Figura 4.9a.



**Figura 4.9.** Comparación de los calibrados de composición para copolímeros de: (a) EH y EO, y (b) EH y EB. EH se representa en cuadrados grises, EO y EB en círculos negros.

Las diferencias observadas en las rectas de calibrado deben explicarse por la longitud de las cadenas laterales incorporadas por el comonomero, que implican diferentes entornos electrónicos para el grupo metilo en el extremo de dichas cadenas laterales. Ello puede dar lugar a un ligero desplazamiento de la longitud de onda o a un cambio en la absorptividad molar, lo que se traduce en una respuesta particular del detector IR de filtros. En el Capítulo 7, se muestra un estudio centrado en este tema.

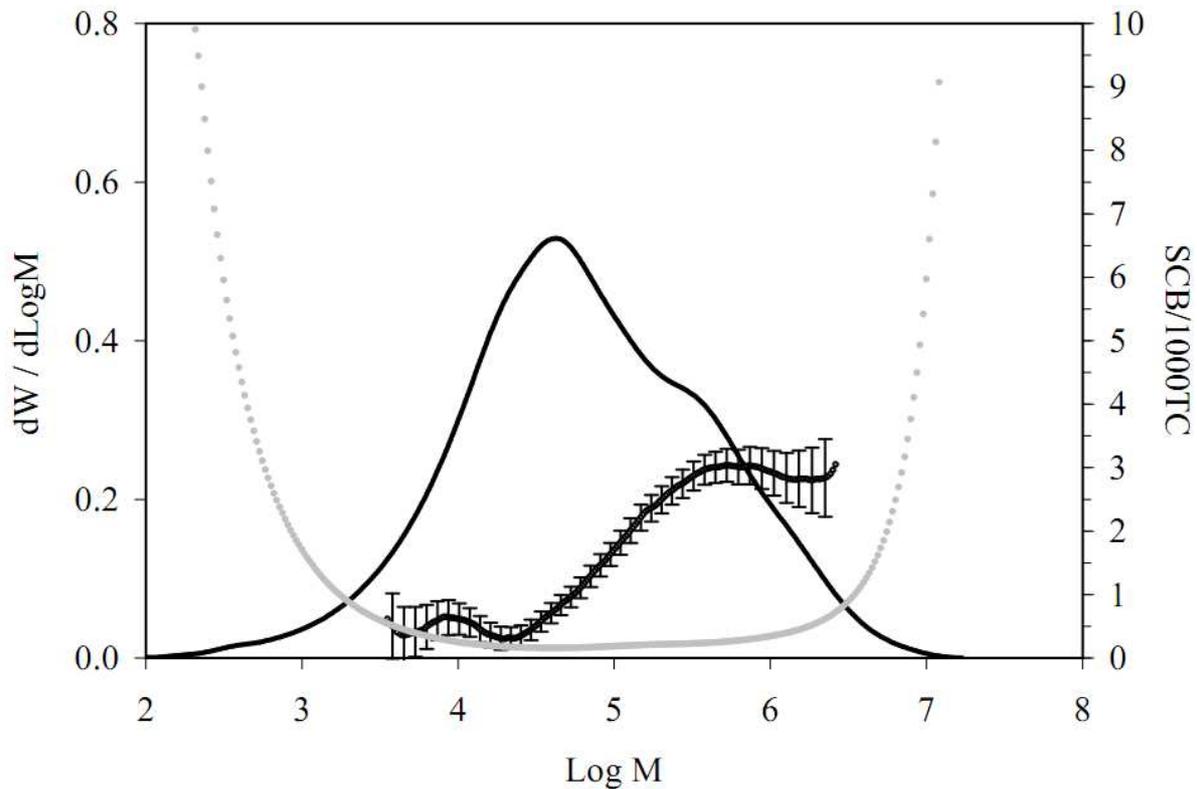
#### ***4.4.6. Determinación del error en la cuantificación de la composición química en función de la masa molecular***

Cuando se analiza el contenido de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  en función de la masa molecular, tiene un gran interés la cuantificación de la confianza en los datos experimentales. En la Figura 4.10, se ilustra el análisis mediante GPC-IR de una muestra de HDPE bimodal, en el que se ha superpuesto la distribución de la frecuencia de SCB ( $\text{SCB}/1000\text{TC}$ ) obtenida utilizando detección IR. El resultado se ha corregido teniendo en cuenta los extremos de la cadena principal del copolímero, puesto que la señal IR obtenida es proporcional a la frecuencia total de grupos metilo y se aprecia un intenso incremento de dicha frecuencia cuando la masa molecular se sitúa por debajo de un valor de 10000. Para dicha corrección, se han considerado dos grupos metilo extremos por molécula.

Las barras en la línea que representa el valor de  $\text{SCB}/1000\text{TC}$  indican la estimación del error aleatorio en esta determinación y pueden utilizarse para juzgar el intervalo de masa molecular dentro del cual los datos pueden considerarse fiables, o en el que la incertidumbre permanece por debajo de cierto límite prefijado. En la Figura 4.10, se descartaron los datos en los que el error superaba el umbral de una unidad de  $\text{SCB}/1000\text{TC}$ .

El método utilizado para obtener las barras de error a lo largo del cromatograma, descrito en el Capítulo 3, hace uso del nivel de ruido de los cromatogramas de absorbancia medido a lo largo de los análisis, y de la pendiente de la recta de calibrado. Dado que el nivel de ruido puede variar para diferentes experimentos, debido a la calidad del disolvente o a otros factores externos, la característica de este método de basarse en la determinación del

ruido en un tiempo próximo a la obtención de los datos experimentales hace que la incertidumbre estimada sea más realista.



**Figura 4.10.** Análisis GPC-IR de una muestra de HDPE bimodal. La MMD se representa como línea continua negra y la SCB/1000TC corregida considerando los extremos de la cadena (véase el texto para más detalles) como línea punteada negra con barras de error. Los puntos grises representan el error estimado en unidades de SCB/1000TC en cada punto del cromatograma.

A partir de la ecuación de calibrado lineal y aplicando la teoría de propagación de errores, se obtiene la siguiente ecuación:

$$s_{\text{CH}_3/1000\text{TC}} = \frac{A_1}{A_2} b \sqrt{\left(\frac{s_1}{A_1}\right)^2 + \left(\frac{s_2}{A_2}\right)^2} \quad (4.1)$$

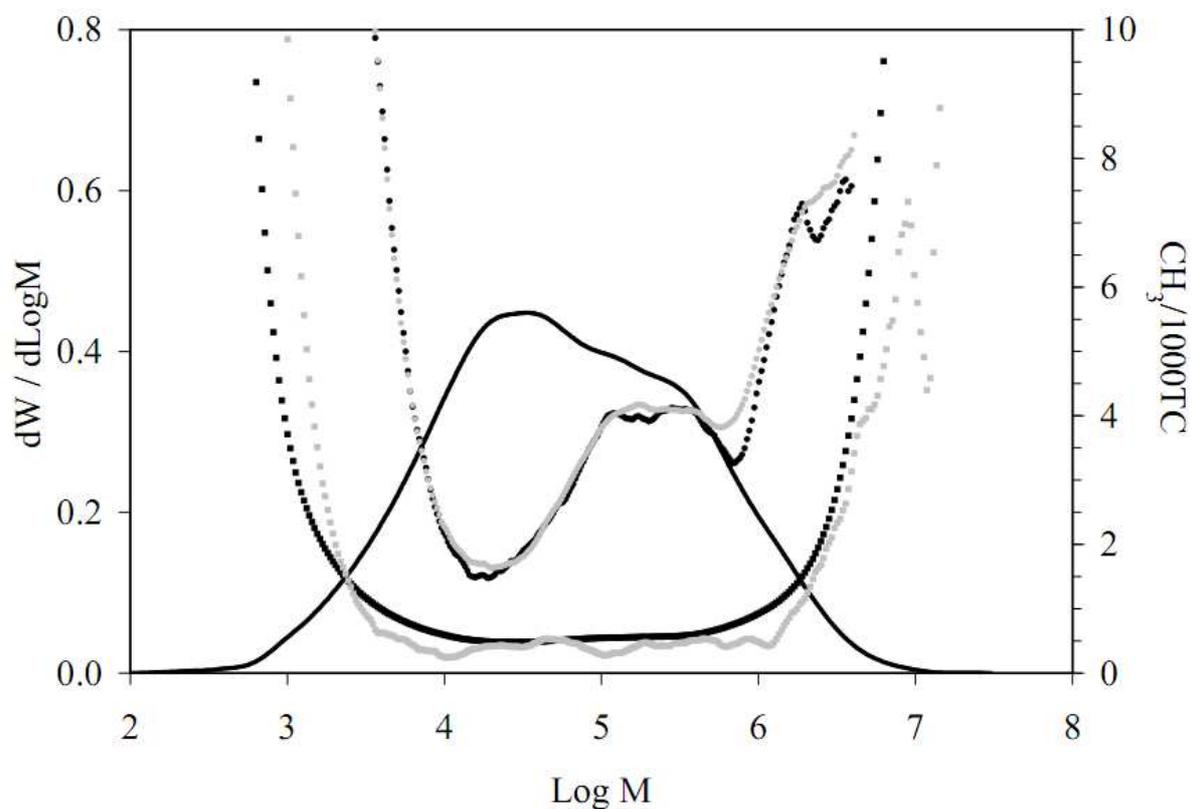
donde  $A_1$  y  $A_2$  son los niveles instantáneos de absorbancia para cada canal del detector,  $s_1$  y  $s_2$  el nivel de ruido estimado para cada canal, y  $b$  la pendiente de la recta de calibrado. El nivel de ruido de la absorbancia se estima como la desviación estándar de la señal de absorbancia continua durante un período de tiempo predefinido (5 min), antes del inicio del pico de la muestra. Se supone que éste se mantiene constante a lo largo del cromatograma, lo que parece razonable dado el estrecho intervalo de concentraciones considerado. El error estimado en  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  se calcula mediante la Ecuación (4.1) para cada punto del cromatograma. Es importante hacer notar que este valor tiende a infinito cuando la absorbancia se aproxima a cero. Esto coincide con la observación de datos altamente dispersos en los extremos del cromatograma, cuando la concentración de la muestra, y por lo tanto la absorbancia, disminuye.

Un importante objetivo en el análisis de SCB, a lo largo de la MMD, es la capacidad de ampliar, tanto como sea posible, el intervalo de determinación hacia el extremo de masas moleculares elevadas. Teniendo en cuenta la sensibilidad del detector y la calidad global del método, estimadas por la pendiente de calibrado y el ruido de fondo de la absorbancia, respectivamente, el intervalo de SCB alcanzable depende, en última instancia, de la concentración de polímero en la celda del detector. Por lo tanto, la estrategia utilizada generalmente para ampliar el intervalo de concentraciones es incrementar la cantidad de muestra inyectada, o reducir el número de columnas cromatográficas acopladas en la separación, con el fin de aumentar la concentración en la celda del detector. Sin embargo, estas prácticas comprometen el rendimiento cromatográfico y la exactitud observada en la MMD. Además, la resolución se deteriora, por lo que es muy ventajoso contar con la mayor SNR posible en el detector.

Con el fin de validar la ecuación propuesta (Ecuación (4.1)) como una manera conveniente de estimar el error en la determinación de SCB, y así poder establecer un intervalo objetivo en el que los datos puedan considerarse fiables, se realizó el análisis replicado de una muestra de HDPE. Para cada punto del cromatograma, se obtuvieron los valores de la desviación estándar en la determinación de SCB, en función del volumen de retención, a partir de cinco réplicas, tal como se muestra en la Figura 4.11. Dicho valor se comparó con la estimación del error en base a la Ecuación (4.1), utilizando datos provenientes de tan sólo una de las inyecciones. La concordancia entre ambos métodos es notable, pero el método de estimación del error basado en una sola inyección resulta mucho más práctico para validar cada análisis.

#### ***4.4.7. Comparación de los detectores FTIR e IR de filtros acoplados a GPC***

El acoplamiento de un detector IR de filtros a HT-GPC para el análisis de SCB, en función de la masa molecular, es una alternativa muy práctica al uso de detectores FTIR, que se ha descrito en ambos modos fuera de línea y en línea. Los métodos FTIR fuera de línea, en los que el eluato del GPC se deposita sobre un sustrato y se evapora el disolvente, permite la adquisición del espectro completo de la muestra sin interferencia del disolvente. Sin embargo, para los disolventes de alto punto de ebullición, necesarios para el análisis de poliolefinas, se requiere un dispositivo complejo que origina una baja resolución y reproducibilidad. Se han descrito también métodos de FTIR en línea para esta aplicación, en los que se utiliza una celda de flujo sometida a calefacción, y que están basados en la adquisición de los espectros IR en la región de  $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , haciendo uso de diversos métodos de procesamiento de datos, incluyendo calibración PLS.

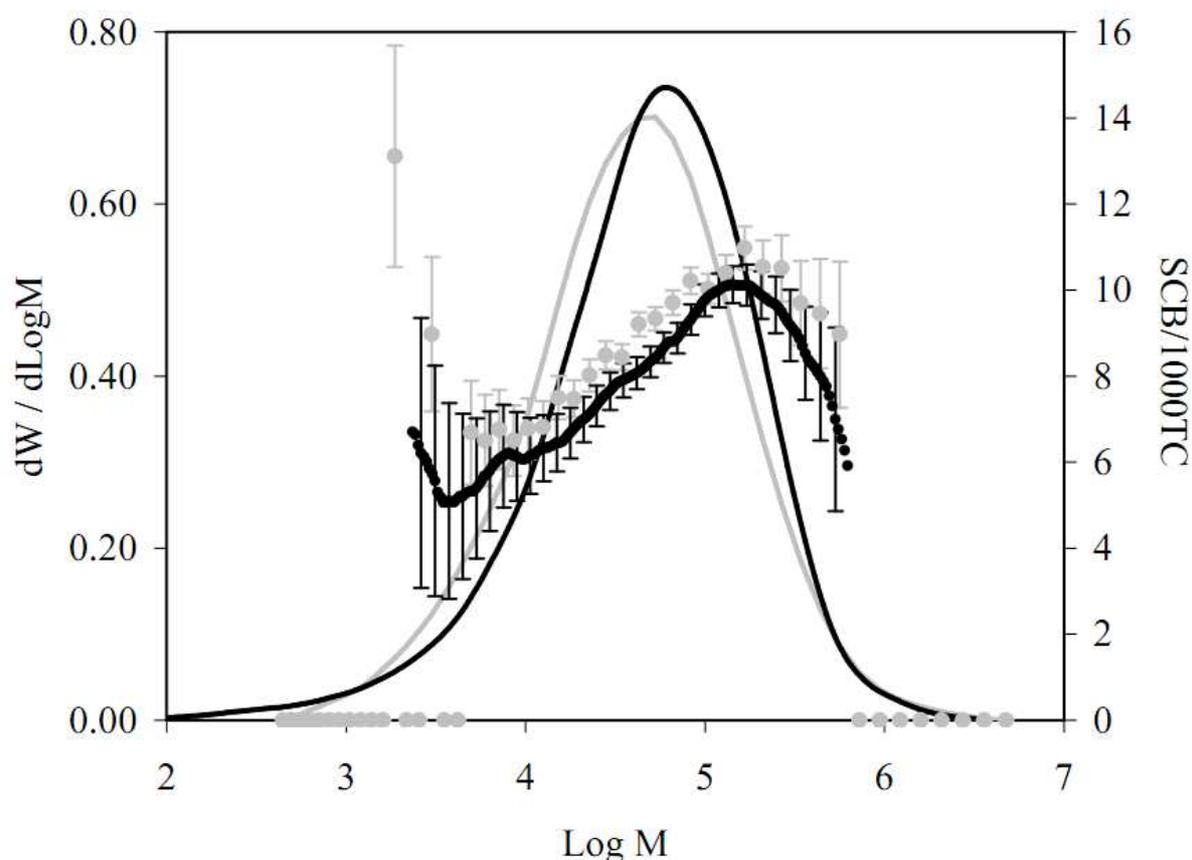


**Figura 4.11.** Análisis mediante GPC-IR de una muestra de HDPE industrial. La MMD se representa como línea continua negra, la frecuencia de grupos metilo obtenida a partir de un único análisis como círculos negros, y el promedio de los cinco análisis replicados como círculos grises, junto con el error estimado en la frecuencia de metilos a partir de los datos de un único análisis como cuadrados negros, y la desviación estándar de los cinco análisis replicados como cuadrados grises.

En la Figura 4.12, se comparan los resultados para la MMD y la SCB obtenidos con los detectores IR de filtros y FTIR acoplados en línea a instrumentos HT-GPC, a fin de ilustrar el funcionamiento típico de ambos métodos en el análisis de un HDPE heterogéneo. Se analizó la misma muestra con ambos detectores, haciendo uso de las condiciones estándar para cada uno de ellos, siendo la principal diferencia el número de columnas utilizadas en cada caso: un conjunto de tres columnas con el detector IR de filtros, mientras que sólo se acoplaron dos columnas con el detector FTIR con el objeto de conseguir una mayor concentración de polímero en la celda, y así recoger espectros de suficiente calidad para ser procesados.

La elevada SNR asociada a los detectores IR de filtros de tecnología actual, junto con la sencillez en el procesamiento de los datos, reduce la necesidad de disponer de una concentración de muestra relativamente alta para obtener datos fiables. En el Capítulo 3, se estimó que era necesaria una concentración mínima de 9  $\mu\text{g/mL}$  en la celda con detectores IR de filtros, para poder mantener los errores por debajo de una unidad de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ . Este límite es sustancialmente inferior al límite de cuantificación publicado para un método de GPC-FTIR, basado en el procesamiento de los datos del espectro completo (65  $\mu\text{g/mL}$ ) [18].

El reducido valor mínimo de concentración de la muestra con detectores IR de filtros permite el uso de inyección GPC estándar y de condiciones de separación para el análisis de SCB. También proporciona una mejora potencial adicional en los datos de SCB, si se optimizan las condiciones del análisis comprometiendo en cierta medida la exactitud obtenida en la MMD.



**Figura 4.12.** Comparación de los análisis de MMD y SCB mediante GPC-IR con un detector de filtros (color negro) y GPC-FTIR (color gris). La línea continua representa la MMD, y los puntos con barras superpuestas, la frecuencia de SCB en función de la masa molecular.

La posibilidad de utilizar tres columnas con el detector IR de filtros, en lugar de dos, que es usual en la detección FTIR, permite una MMD cuantificada mediante GPC de mayor calidad. La cantidad de muestra inyectada indicada en la bibliografía para los sistemas de GPC-FTIR es generalmente mayor que la ideal para lograr una buena separación mediante GPC, debido a la necesidad de maximizar la concentración en la celda del detector FTIR, habiéndose descrito volúmenes de inyección de 400–1000  $\mu\text{L}$  y

concentraciones de hasta 3 mg/mL. En el caso de utilizar detectores IR de filtros, volúmenes de inyección y concentraciones estándar de 200  $\mu$ L y 1–2 mg/mL, respectivamente, permiten obtener información de la SCB fiable, por lo que se preserva la integridad de la MMD.

En la línea superpuesta en la Figura 4.12 para una muestra comercial analizada mediante ambos métodos en línea, se puede observar que la información obtenida para la SCB es básicamente la misma, así como la confianza en los datos indicada por las barras de error. Sin embargo, la MMD obtenida mediante el acoplamiento FTIR se halla algo desplazada hacia valores de masa molecular más bajos, muy probablemente debido a la sobrecarga de las columnas de GPC por el exceso de muestra inyectada, o a la separación inadecuada realizada por el conjunto de dos columnas.

Además de las condiciones analíticas, otras diferencias importantes entre los dos métodos son el procedimiento de calibración y el esfuerzo requerido en ambos casos. Cuando se utiliza un detector IR de filtros, se emplea generalmente un conjunto de calibración limitado (de 4 a 6 materiales de referencia), mientras que para la aplicación de los modelos PLS a menudo necesarios para FTIR de alta precisión, se requiere un conjunto de calibración mucho mayor (30 a 100 patrones). Esto significa que en el caso de un detector IR de filtros, es posible realizar una calibración frecuente, que ayuda a mantener una buena reproducibilidad a largo plazo, mientras que la recalibración del sistema para el método FTIR es poco práctica.

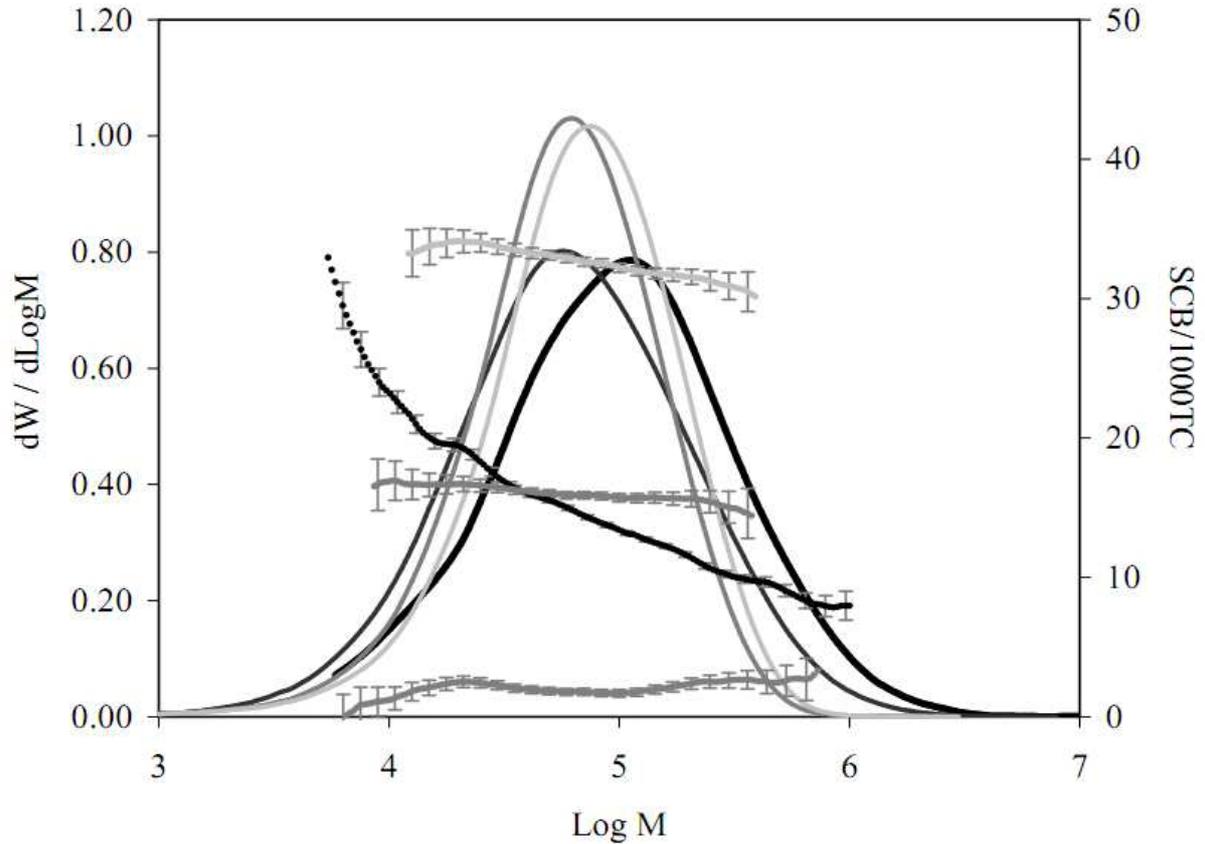
Por último, la mayoría de los métodos de GPC-FTIR descritos en la bibliografía hacen uso de nitrógeno líquido para reducir la temperatura del detector FTIR, y obtener así suficiente sensibilidad. Esto limita el tiempo de trabajo en continuo y puede provocar derivas, reduciendo también la

posibilidad de automatizar secuencias de muestras. Los detectores IR de filtros hacen uso de elementos semiconductores MCT con refrigerantes Peltier operados continuamente con energía eléctrica, de forma que es posible la automatización total del sistema.

#### ***4.4.8. Aplicación del método desarrollado al análisis de copolímeros de poliolefinas***

Los detectores IR de filtros son útiles para el análisis de cualquier tipo de poliolefinas, como detectores lineales de masa con una elevada sensibilidad y, en el caso particular de los copolímeros, ofrecen la ventaja adicional de ser detectores sensibles a la composición química [36,37]. En secciones previas, se ha descrito la aplicación de estos detectores al análisis de SCB, en función de la masa molecular, para HDPE al que se añade un nivel bajo de SCB (Figuras 4.10 a 4.12), demostrándose su alta sensibilidad.

El método de GPC-IR también se puede aplicar a polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), que puede ser producido por catalizadores tipo Ziegler-Natta tradicionales (ZN), o por catalizadores SSC, que originan distribuciones de comonomero muy distintas. En la Figura 4.13, se muestra cómo el ZN produce un perfil de SCB no homogéneo, ya que se incorpora más comonomero en las fracciones de menor masa molecular. En la misma figura, el LLDPE producido por este catalizador se compara con varios LLDPE producidos con SSC, en los que el comonomero se distribuye de forma muy uniforme a lo largo de la MMD.



**Figura 4.13.** Análisis mediante GPC-IR de la MMD y SCB de resinas ZN-LLDPE (MMD en línea continua negra y frecuencia de SCB como círculos negros), y SSC-LLDPE con diferentes contenidos promedio de comonómero: 2, 13 y 27% (p/p) de octeno (MMD en línea continua gris y frecuencia de SCB en cuadrados grises; el color más claro indica un contenido en comonómero mayor).

Otra aplicación del detector IR se encuentra cuando se utiliza, junto con un viscosímetro y/o un detector de dispersión de luz de ángulo múltiple (*multiple angle light scattering*, MALS), para la determinación del contenido de LCB en copolímeros de etileno, que también poseen un nivel significativo de SCB. La corrección del efecto del SCB mejora la exactitud del método. La presencia de LCB es un rasgo estructural importante de los LDPE de alta presión, pero también de otros tipos de PE, que influye en gran medida en la procesabilidad de la resina y sus propiedades reológicas. Se utiliza GPC acoplada a un viscosímetro o MALS para detectar y cuantificar la frecuencia de LCB por medio de los denominados gráficos de Mark-Houwink (MH) o de conformación [1,2,38].

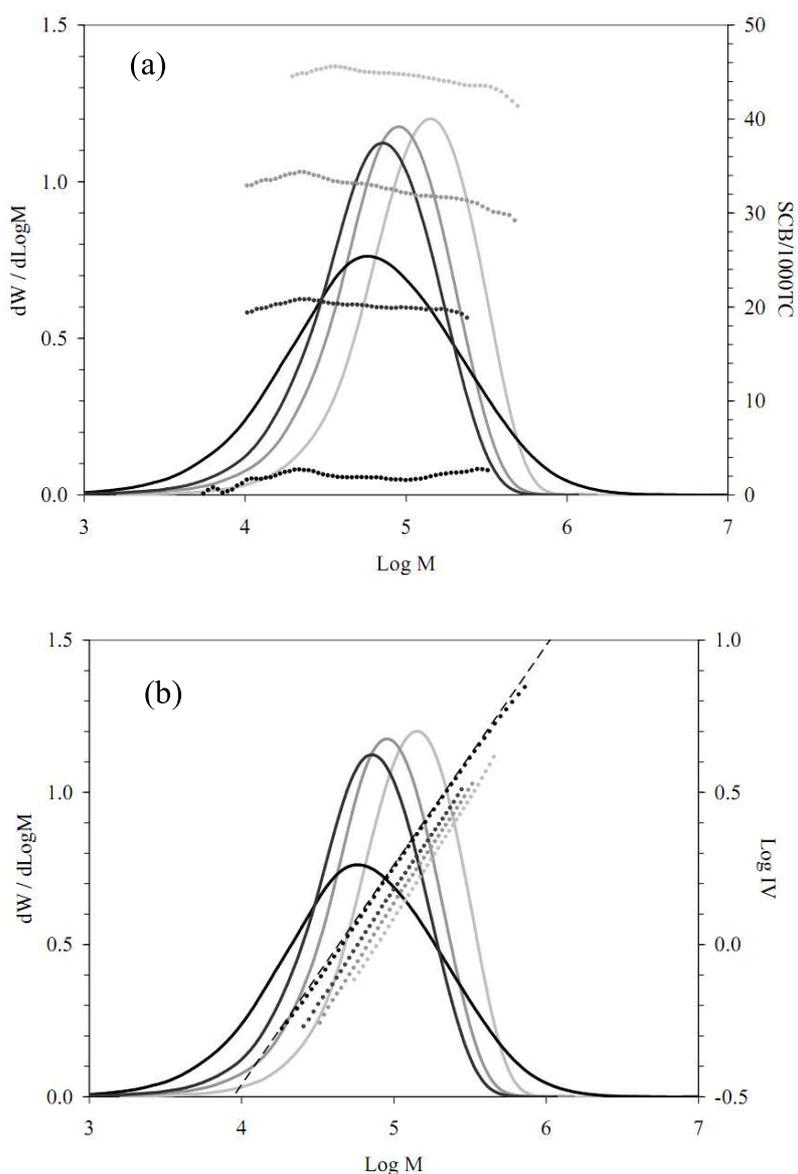
La variación de la viscosidad intrínseca (*intrinsic viscosity*, IV), o el radio de giro (Rg), con la masa molecular analizada en los gráficos MH y de conformación, se relaciona con el tamaño de las moléculas en disolución diluida. Las moléculas con LCB adoptan conformaciones más compactas que las moléculas lineales, y por lo tanto, poseen un menor tamaño para la misma masa molecular. Sin embargo, Sun y col. demostraron que la SCB también afecta al tamaño de las moléculas en disolución [39]. Así, un contenido más elevado de comonomero (i.e., una mayor frecuencia de SCB) da lugar a un menor tamaño para la misma masa molecular. En ese estudio, se mostró que la SCB afecta a las ordenadas de los gráficos MH y de conformación, pero no a las pendientes. La variación observada podría relacionarse, con buena aproximación, con el contenido de comonomero a través de un ajuste de primer orden.

Teniendo en cuenta que ambas, LCB y SCB, afectan al tamaño de las moléculas en disolución, se necesita aplicar una corrección para cuantificar con

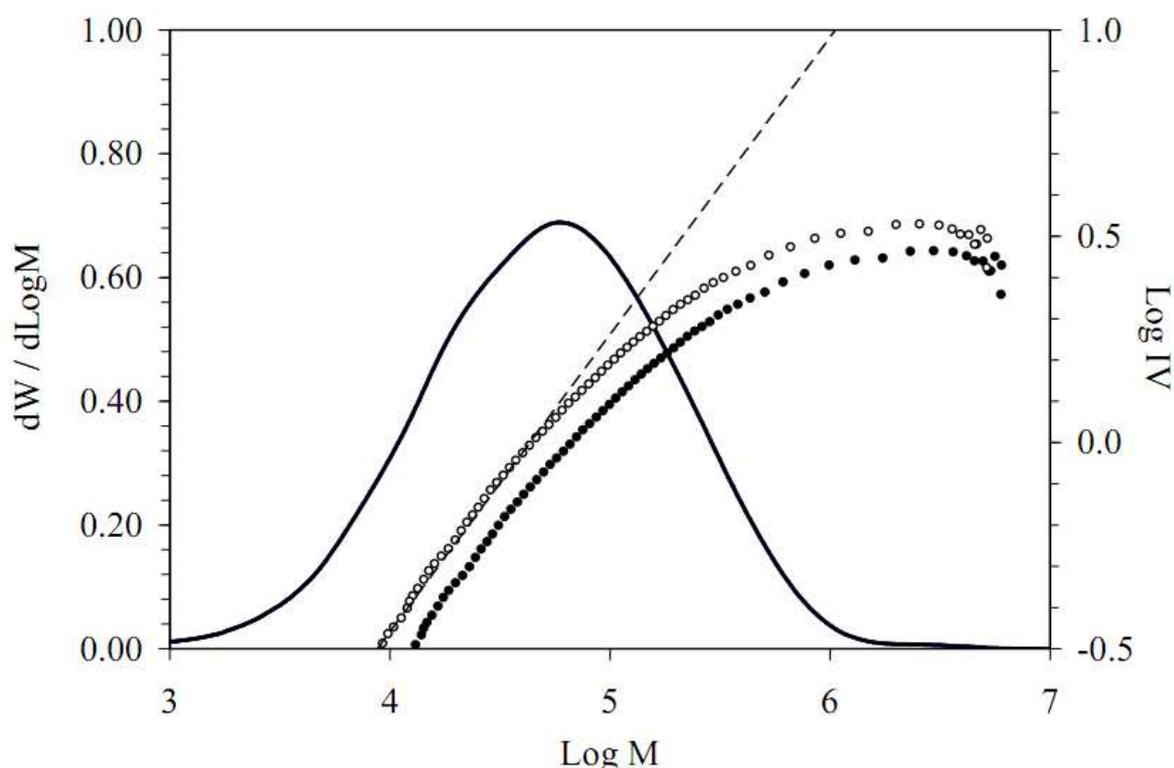
mayor exactitud la frecuencia de LCB mediante GPC con múltiples métodos de detección. Yu et al. corrigieron el SCB para un método GPC-MALS, utilizando algunas relaciones empíricas [40]. A continuación, se ilustra el caso del análisis de la LCB mediante GPC utilizando un viscosímetro corregido mediante IR.

En la Figura 4.14b, se muestran gráficos MH para una serie de EO con diferentes contenidos de octeno, en donde se observa claramente el desplazamiento vertical en la líneas de Log IV, de acuerdo con resultados obtenidos en trabajos previos de otros autores. El nivel de SCB puede determinarse simultáneamente a la IV por medio de un detector IR, como se muestra en la Figura 4.14a. El valor de SCB medido por el detector IR se puede utilizar, a continuación, para corregir el gráfico MH observado, una vez determinada la relación con el desplazamiento vertical en Log IV.

El gráfico MH corregido para la muestra ramificada se utiliza, junto con la de un material de PE lineal para la cuantificación de la presencia de LCB, sin la interferencia de SCB. Esto se demuestra esquemáticamente en la Figura 4.15, que representa el gráfico MH obtenido previa y posteriormente a la aplicación de la corrección de SCB. Este tipo de corrección depende de la longitud de las cadenas laterales, por lo que es necesario un conocimiento previo del tipo de comonomero. Además, la aplicabilidad a LDPE obtenido en procesos de alta presión (reactores autoclave o tubulares), en el que existen cadenas laterales de diversa longitud, puede ser limitada.



**Figura 4.14.** Análisis de una serie de SSC-LLDPE con distintos niveles promedio de comonómero (2, 17, 27 y 36% (p/p) de octeno), mediante GPC-IR-viscosimetría: (a) MMD superpuesto con la SCB en función de la masa molecular mediante GPC-IR, (b) MMD superpuesto con el gráfico de Mark-Houwink (MH) obtenido con un viscosímetro en línea. La línea gris punteada en (b) indica el gráfico MH para una referencia de PE lineal. En ambos gráficos, se representa la MMD mediante líneas sólidas, y la SCB o Log IV mediante puntos, y en todos los casos, el color gris más claro indica un mayor contenido de comonómero.

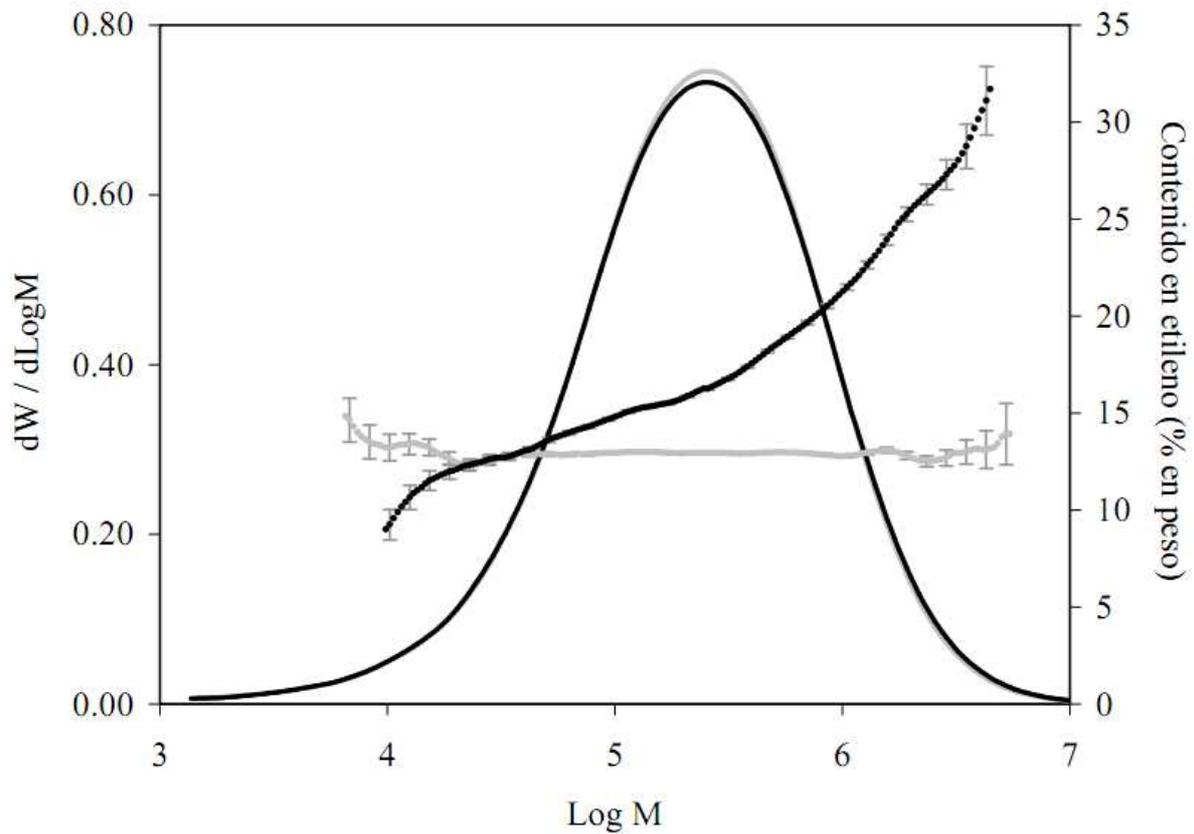


**Figura 4.15.** Gráfico de Mark-Houwink (MH) superpuesto al MMD para un PE con LCB y SCB. Los datos brutos se muestran como círculos negros, y los datos corregidos teniendo en cuenta la SCB como círculos huecos. El gráfico de MH de un PE lineal se representa con una línea gris punteada, y la MMD con una línea negra continua. Véase el texto para más detalles.

Otra clase de copolímeros de poliolefinas de importancia comercial son los copolímeros de EP, que pueden poseer una microestructura bastante compleja (caso, por ejemplo, de los denominados HECO, *heterogeneous copolymers*). Dependiendo del tipo de catalizador y de la tecnología del reactor de producción, estos copolímeros pueden mostrar diferencias significativas en el contenido de comonomero y en su distribución, por lo que es muy importante caracterizar no sólo su MMD, sino también la incorporación de etileno en función de la masa molecular. Se han empleado con éxito los detectores IR de

filtros en esta aplicación, proporcionando resultados de composición química comparables a los obtenidos mediante  $^{13}\text{C}$  RMN. Además, permiten complementar la información obtenida mediante GPC con detector triple [24,25]. Debido a la relativamente elevada frecuencia de grupos metilo encontrada en los copolímeros de EP, la determinación es muy sencilla utilizando un detector IR de filtros.

En la Figura 4.16, se presentan ejemplos de estos copolímeros complejos, con MMD similares, pero con distribuciones de etileno muy diferentes. El detector IR permite la discriminación completa de las muestras, y también puede utilizarse como una herramienta para el control de la variación entre lotes en laboratorios de control de calidad, en plantas de fabricación.



**Figura 4.16.** Dos copolímeros industriales de EP analizados mediante GPC-IR, mostrando una MMD muy similar, pero una incorporación de etileno en función de la masa molecular muy distinta. La MMD se representa mediante líneas continuas, y el porcentaje en peso de etileno mediante círculos. Se utiliza color gris para indicar el copolímero que posee una incorporación homogénea de etileno, y color negro para el copolímero con una incorporación preferencial de etileno en las cadenas más largas.

## 4.5. Conclusiones

En este capítulo, se ha descrito el funcionamiento de los detectores IR de filtros de tecnología moderna, acoplados a instrumentos HT-GPC, para el análisis de poliolefinas. Este tipo de detector se utiliza simultáneamente como detector lineal de masa, con una alta sensibilidad, y como detector sensible a la composición química, con un gran potencial en aplicaciones que requerirían más de un detector para lograr ambos objetivos.

La calidad de los resultados en la determinación de SCB es muy similar a la obtenida mediante el acoplamiento GPC-FTIR en línea, a pesar de las condiciones generalmente más favorables para la detección utilizadas en GPC-FTIR. La elevada sensibilidad lograda por los detectores IR de filtros de tecnología moderna permite su empleo utilizando condiciones estándar de inyección (200  $\mu$ L) y separación GPC (1–2 mg/mL de muestra y conjuntos de tres columnas), por lo que la exactitud y la resolución de la MMD no se ve comprometida, incluso cuando se inyectan muestras de masas moleculares en un amplio intervalo y con valores elevados.

Para cuantificar la SCB con los detectores IR de filtros, es posible realizar la calibración lineal simple con un conjunto pequeño de materiales de referencia homogéneos, que proporcionan resultados satisfactorios debido a la buena precisión y linealidad de los gráficos de calibrado. A fin de mejorar la exactitud, el conjunto de calibración debe optimizarse para el intervalo de contenido de comonomero de interés, teniendo en cuenta el tipo de comonomero. El uso de un conjunto pequeño de estándares es una clara ventaja sobre la calibración PLS descrita para algunos métodos que utilizan detección FTIR, ya que el detector IR permite una recalibración más frecuente para

corregir las derivas a lo largo del tiempo, con reducciones en el tiempo de análisis y en el consumo de disolvente.

Es posible realizar una estimación fiable del error en la determinación de SCB en función del volumen de elución, en base al ruido de fondo medido en los distintos canales de absorbancia y a la pendiente de la recta de calibrado. Esta estimación se correlaciona bien con la desviación estándar de los análisis replicados, y proporciona una indicación del intervalo de masa molecular para el que la cuantificación de SCB es todavía fiable.

Considerando la heterogeneidad de muchas poliolefinas producidas hoy en día, el uso de HT-GPC con detección IR, y específicamente, con detectores integrados basados en filtros, se está convirtiendo en el método estándar en la industria, con aplicación al control desde LLDPE a HDPE, y también a copolímeros de EP. En este capítulo, se han revisado éstas y otras aplicaciones para mostrar la amplia aplicabilidad de este método de GPC-IR al análisis de poliolefinas.

#### 4.6. Referencias

- [1] A.M. Striegel, W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley, Nueva York, 2009.
- [2] A.M. Striegel (Ed.), *Multiple Detection in Size-Exclusion Chromatography*, ACS Symposium Series, Vol. 893, American Chemical Society, Washington, 2005.
- [3] B. Monrabal, en: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Robert A. Meyers (Ed.), Wiley, Nueva York, 2000, págs. 8074–8094.
- [4] B. Monrabal, *J. Appl. Polym. Sci.* 52 (1994) 491.
- [5] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, N. Mayo, L. Romero, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 71.
- [6] T. Macko, R. Brüll, R.G. Alamo, Y. Thomann, V. Grumel, *Polymer* 50 (2009) 5443.
- [7] T. Macko, R. Brüll, Y. Zhu, Y. Wang, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 3446.
- [8] R. Cong, A.W. DeGroot, A. Parrott, W. Yau, L. Hazlitt, R. Brown, M. Miller, Z. Zhou, *Macromolecules* 44 (2011) 3062.
- [9] B. Monrabal, N. Mayo, R. Cong, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 115.
- [10] M. Vadlamudi, G. Subramanian, S. Shanbhag, R.G. Alamo, M. Varman-Nair, D.M. Fiscus, G.M. Brown, C. Lu, C. J. Ruff, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 1.
- [11] A. Faldi, J.B.P. Soares, *Polymer* 42 (2001) 3057.
- [12] S. Nakano, Y. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 4217.
- [13] A. Ortín, B. Monrabal, J. Sancho-Tello, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 13.

- [14] A. Roy, M.D. Miller, D.M. Meunier, A.W. de Groot, W.L. Winniford, F.A. Van Damme, R.J. Pell, J.W. Lyons, *Macromolecules* 43 (2010) 3710.
- [15] J.N. Willis, J.L. Dwyer, X. Liu, W.A. Dark, en: *Chromatography of Polymers: Hyphenated and Multidimensional Techniques*, T. Provder (Ed.), ACS Symposium Series, Vol. 731, American Chemical Society, Washington, 1999, págs. 226–231.
- [16] T. Housaki, K. Satoh, K. Nishikida, M. Morimoto, *J. Chromatogr.* 517 (1990) 209.
- [17] P.J. DesLauriers, D.C. Rohlffing, E.T. Hsieh, *Polymer* 43 (2002) 159.
- [18] P.J. DesLauriers, en: *Multiple Detection in Size-Exclusion Chromatography*, A.M. Striegel (Ed.), ACS Symposium Series, Vol. 893, American Chemical Society, Washington, 2005, págs. 210–229.
- [19] Z. Zhang, R. Saetre, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 12 (2007) 185.
- [20] C. Piel, A. Albrecht, C. Neubauer, C.W. Klampfl, J. Reussner, *Anal. Bioanal. Chem.* 400 (2011) 2607.
- [21] J.V. Bosch, A. Ortín, B. Monrabal, *International GPC Symposium Proceedings*, Arizona (EE.UU.), 1998, págs. 633–640.
- [22] J. Montesinos, R. Tarín, A. Ortín, B. Monrabal, *1st International Conference on Polyolefins Characterization*, Houston (EE.UU.), 2006.
- [23] A. Ortín, B. Monrabal, J. Montesinos, M.P. del Hierro, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 65.
- [24] I. Suárez, M.J. Caballero, B. Coto, *Eur. Polym. J.* 46 (2010) 42.
- [25] I. Suárez, M.J. Caballero, B. Coto, *Polymer Eng. Sci.* 51 (2011) 317.
- [26] Y. Yu, P.J. DesLauriers, *23rd International Polyolefins Conference*, Houston (EE.UU.), 2011.

- 
- [27] A. Albrecht, 4<sup>th</sup> International Conference on Polyolefins Characterization, Houston (EE.UU.), 2012.
- [28] J.V. Dawkins, M. Hemming, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 3107.
- [29] B. Trathnigg, S. Feichtenhofer, M. Kollroser, *J. Chromatogr. A* 786 (1997) 75.
- [30] I.A. Haidar Ahmad, A.M. Striegel, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1589.
- [31] A. Ortín, E. López, B. Monrabal, J.R. Torres-Lapasió, M.C. García-Álvarez-Coque, *J. Chromatogr. A* 1257 (2012) 66.
- [32] E. Cossoul, L. Baverel, E. Martigny, T. Macko, C. Boisson, O. Boyron, *Macromolecular Symposia*, special issue 4rd ICPC; Editor: Joao Soares, DOI 10.1002/masy.201300022
- [33] D. Lee, M.D. Miller, D.M. Meunier, J.W. Lyons, J.M. Bonner, R.J. Pell, C.L. Li Pi Shan, T. Huang, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 7173.
- [34] T. Huang, R. Brown, R. Cong, W. Yau, L. Hazlitt, A. W. deGroot, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 20.
- [35] L. Romero, A. Ortín, B. Monrabal, J.R. Torres-Lapasió, M.C. García-Álvarez-Coque, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 157.
- [36] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, *LCGC Asia Pacific Applications book*, September 2009.
- [37] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, J. Montesinos, R. Tarín, A. Ortín, P. del Hierro, M. Bas, *LCGC Europe Applications book*, July 2012.
- [38] S. Podzimek, *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*, Wiley, Nueva York, 2011.
- [39] T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, W.W. Graessley, *Macromolecules* 34 (2001) 6812.
- [40] Y. Yu, P.J. Deslauriers, D.C. Rohlifing, *Polymer* 46 (2005) 5165.
-



## **CAPÍTULO 5**

**APLICACIÓN DE UN MODELO DE REGRESIÓN LINEAL  
MÚLTIPLE A DATOS OBTENIDOS  
CON UN DETECTOR IR DE FILTROS  
PARA EL ANÁLISIS DE POLIOLEFINAS  
MEDIANTE CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL**



### 5.1. Resumen

Se realizó el acoplamiento de un detector de infrarrojos que contiene un conjunto de filtros ópticos de banda estrecha a un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) operado a alta temperatura, para obtener cromatogramas de absorbancia continuos tras el fraccionamiento de acuerdo a la masa molecular. Se estableció un modelo de regresión lineal múltiple para relacionar la absorbancia medida con el porcentaje en peso promedio de octeno, en muestras industriales de copolímero de etileno-octeno. El método desarrollado se comparó con modelos univariantes y multivariantes, basados en cocientes de las bandas de absorción. Se describe también la aplicación de los modelos a la obtención de distribuciones composicionales, en función de la masa molecular.

## 5.2. Introducción

La cromatografía de permeación en gel a alta temperatura, acoplada a detección por infrarrojos (GPC-IR), es una técnica potente para investigar la composición química a lo largo de la distribución de masas moleculares en poliolefinas. El análisis se puede efectuar con un detector IR de transformada de Fourier (FTIR), que es capaz de inspeccionar y registrar espectros completos [1,2], o con detectores IR que contienen filtros ópticos de banda estrecha, los cuales permiten el registro continuo de absorbancia en dos o más bandas IR [3–5]. En este trabajo, se explora la implementación de este último enfoque, y se comparan distintos métodos de procesamiento de los datos.

El detector IR de filtros utilizado permite medir la absorbancia correspondiente a cuatro bandas distintas, correspondientes a la tensión del enlace del C–H en la región del IR medio ( $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ), por lo que es posible aplicar métodos numéricos complejos. Con el fin de comparar los distintos métodos de procesamiento de datos, se calcularon las áreas bajo los cromatogramas obtenidos a partir de las señales de los cuatro canales del detector. Esta información, que representa la absorción de la muestra en las distintas bandas, se correlaciona con el porcentaje en peso promedio de octeno en un conjunto de muestras industriales de copolímero de etileno-octeno.

En el estudio que se presenta en este capítulo, se establecen distintos modelos de regresión, incluyendo modelos de regresión lineal univariante y multivariante (*multiple linear regression*, MLR). Estas estrategias numéricas tienen por objeto aprovechar la información simultánea contenida en varias bandas de IR, en contraposición al método clásico que aprovecha tan sólo el cociente de dos bandas. Se evita, en cualquier caso, la complejidad que supone procesar los datos de los espectros completos, como requiere un detector FTIR.

### **5.3. Parte experimental**

#### ***5.3.1. Materiales de referencia y muestras***

Como estándares de calibración, se utilizó un homopolímero de polietileno y tres copolímeros industriales de polietileno-octeno con un porcentaje en peso conocido de comonomero aproximadamente en el intervalo 3–31%, que se numeraron del 1 al 4. Los estándares se inyectaron por duplicado, a dos niveles de concentración (1.0 y 2.0 mg/mL).

Se hizo uso de dos copolímeros industriales adicionales de polietileno como muestras de control A y B, para evaluar los diferentes algoritmos de procesamiento de datos. Las muestras de control se inyectaron por duplicado a una concentración de 2.0 mg/mL.

#### ***5.3.2. Instrumentación y condiciones de trabajo***

Se utilizó un cromatógrafo GPC-IR (Polymer Char, Paterna, Valencia), que opera automáticamente a alta temperatura, para disolver, inyectar y separar, de acuerdo a su masa molecular, las muestras de polímeros. Se acopló al cromatógrafo un detector IR de banda múltiple IR5-MCT (Polymer Char), que contenía un sensor MCT enfriado termoeléctricamente, a fin de detectar y monitorizar la absorbancia de la muestra correspondiente a varias bandas, simultáneamente.

El detector IR5-MCT estaba equipado con cuatro filtros ópticos de banda estrecha, sintonizados en la región de 2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ , en la que se observan varias bandas de absorción asociadas a la tensión del enlace C–H de la cadena principal del polímero, así como a las cadenas laterales de comonomero [1]. Por otro lado, la fase móvil utilizada es suficientemente transparente en esta región.

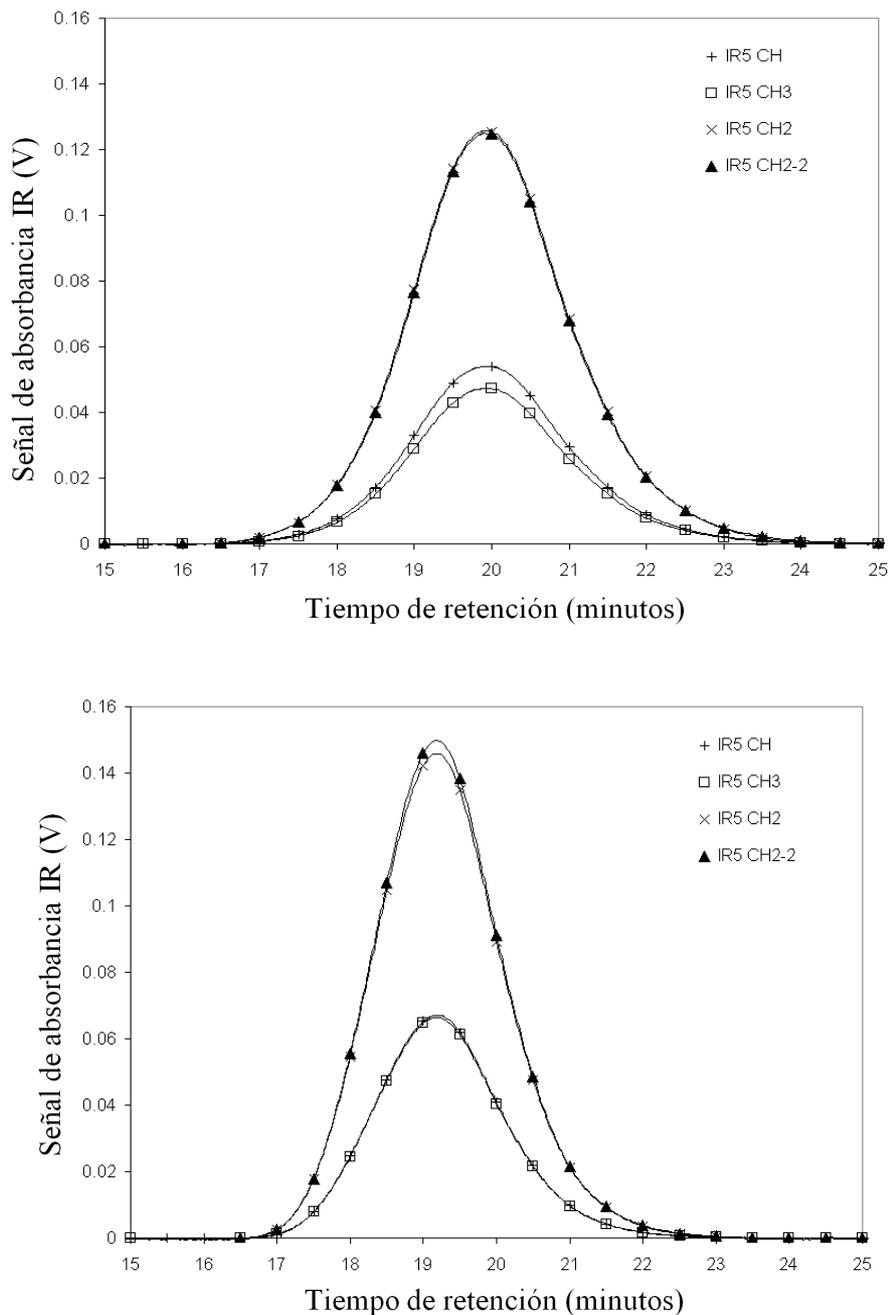
Las señales del detector se designaron como CH (correspondiente al filtro de banda espectral más amplia, cubriendo la región espectral entre 2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3$  (filtro de banda estrecha centrado en 2959  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a las vibraciones del grupo metilo),  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2-2$  (ambas centradas en 2928  $\text{cm}^{-1}$ , que es la longitud de onda debida a la tensión C–H de los grupos metileno, con una banda más estrecha para  $\text{CH}_2-2$ ). Se consideraron diversas combinaciones de las señales de absorbancia, para obtener el porcentaje en peso de octeno, tal como se describe a continuación. Las señales del detector, correspondientes a las cuatro bandas descritas, se adquirieron a una frecuencia de un punto por segundo.

Se aplicaron condiciones analíticas típicas para el análisis a alta temperatura de polietileno y copolímeros: 1,2,4-triclorobenceno (TCB) (Acros Organics, Geel, Bélgica) estabilizado con 300  $\mu\text{g}/\text{mL}$  de butil-hidroxitolueno (BHT) (Scharlab, Sentmenat, España), como fase móvil, tres columnas PLgel Olexis (Polymer Laboratories Inc., Reino Unido) mantenidas a 150°C, un bucle de inyección de 200  $\mu\text{L}$  y caudal de bombeo de 1.0  $\text{mL}/\text{min}$ . Las muestras se disolvieron dentro del instrumento a 160°C, con agitación suave durante una hora, y se filtraron automáticamente a través de un filtro de 10  $\mu\text{m}$ , previamente a su inyección.

#### 5.4. Resultados y discusión

En la Figura 5.1, se presentan con propósitos ilustrativos los cuatro cromatogramas obtenidos a partir de dos de las muestras analizadas como estándares de calibración. Las diferencias de altura relativa entre los cromatogramas señalan diferencias en la absorción de la muestra en las distintas bandas, y pueden traducirse en información útil sobre la composición química de la muestra.

Los cromatogramas continuos, que representan las cuatro señales de absorbancia, se corrigieron respecto a la línea base, cuantificándose el área entre límites de integración apropiados. También se generaron diferentes cocientes de bandas, adoptando como denominador la absorbancia de la banda del metileno ( $\text{CH}_2$ ), con lo que se obtuvieron tres cocientes de absorbancias, que se designaron como *cociente IR 1, 2 y 3*. Toda la información numérica extraída de las señales brutas de los cromatogramas de los estándares de calibración y muestras de control se presenta en la Tabla 5.1. Con los datos correspondientes a los estándares de calibración utilizados en los métodos de procesamiento de datos, que se describen a continuación, se ajustó una ecuación de calibrado o modelo que relacionaba los parámetros medidos (áreas de los cromatogramas o cocientes de bandas) con el contenido de comonomero. Los modelos de calibración obtenidos se aplicaron, a continuación, a los datos obtenidos a partir del análisis por duplicado de las muestras de control.



**Figura 5.1.** Cromatogramas adquiridos con el detector IR, utilizando las cuatro bandas seleccionadas, para los estándares 1 (homopolímero de polietileno) arriba, y 3 (copolímero de etileno-octeno conteniendo un 31.3% en peso de octeno) abajo. Es interesante hacer notar que la altura relativa del cromatograma para CH<sub>3</sub> es mayor en el estándar que contiene el contenido de octeno más elevado.

**Tabla 5.1.** Resumen de las áreas de los cromatogramas y cocientes de áreas, para los conjuntos de calibrado (estándares 1 a 4), y muestras de control A y B.

Muestra	Conc. (mg/mL)	Octeno (% Peso)	área CH	área CH <sub>3</sub>	área CH <sub>2</sub>	área CH <sub>2</sub> -2	cociente IR 1	cociente IR 2	cociente IR 3
std 1	2	0.0	0.1377	0.1219	0.3231	0.3184	0.4261	0.3773	0.9854
std 2	2	10.6	0.1426	0.1333	0.3262	0.3262	0.4371	0.4088	1.0000
std 3	2	31.3	0.1449	0.1440	0.3182	0.3241	0.4552	0.4524	1.0185
std 4	2	3.2	0.1345	0.1209	0.3115	0.3098	0.4319	0.3882	0.9947
std 1	1	0.0	0.0746	0.0655	0.1740	0.1717	0.4284	0.3765	0.9866
std 2	1	10.6	0.0730	0.0688	0.1681	0.1673	0.4342	0.4091	0.9954
std 3	1	31.3	0.0665	0.0668	0.1482	0.1500	0.4485	0.4505	1.0119
std 4	1	3.2	0.0699	0.0634	0.1638	0.1620	0.4270	0.3872	0.9890
A	2	1.6	0.1421	0.1264	0.3307	0.3279	0.4296	0.3821	0.9915
A	2	1.6	0.1542	0.1380	0.3587	0.3557	0.4298	0.3849	0.9916
B	2	18.7	0.1451	0.1388	0.3265	0.3287	0.4444	0.4250	1.0066
B	2	18.7	0.1557	0.1484	0.3477	0.3516	0.4480	0.4268	1.0114

Los resultados obtenidos para el contenido de octeno de las muestras de control se indican en la Tabla 5.2, junto con el valor promedio de los análisis duplicados. Para comparar la calidad de los diferentes métodos de procesamiento de datos, se calculó la raíz cuadrada del promedio del cuadrado de los errores (root mean square error, RMSE), para cada método, de acuerdo a:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (5.1)$$

En el sumatorio, se incluyeron también los datos obtenidos con los duplicados de las dos muestras de control.

**Tabla 5.2.** Porcentajes en peso de octeno para las muestras de control, obtenidos al aplicar los tres métodos descritos.

Muestra	Cociente IR	Cociente IR	MLR de absorbancia directa	
	simple	múltiple	Peso total	% Peso
	% Peso octeno	% Peso octeno	(mg)	octeno
A	1.48	1.54	0.403	0.94
A	2.27	2.30	0.438	2.06
<i>promedio</i>	<i>1.87</i>	<i>1.92</i>		<i>1.50</i>
B	17.53	17.14	0.407	19.34
B	18.37	17.72	0.434	20.34
<i>promedio</i>	<i>17.95</i>	<i>17.43</i>		<i>19.84</i>
RMSE	0.41	0.34		0.53

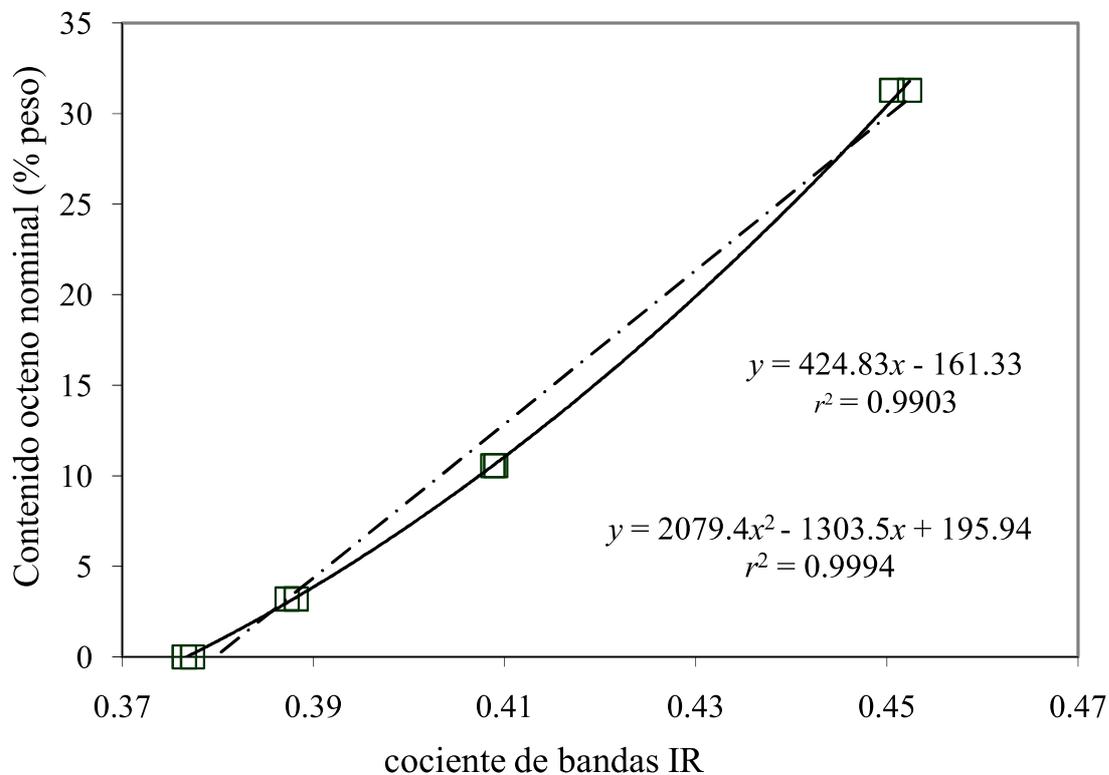
#### **5.4.1. Método clásico basado en el cociente de bandas**

En este método, se consideran las señales del detector correspondientes a tan sólo dos de las bandas IR medidas. Para aplicarlo, se eligió el cociente de las áreas de los cromatogramas de absorbancia correspondientes a la banda del metilo ( $\text{CH}_3$ ) respecto a la banda del metileno ( $\text{CH}_2$ ), designada como *cociente IR 2* en la Tabla 5.1. La razón de esta elección es el mayor intervalo de variación observado para este cociente, respecto al contenido de comonomero en los estándares de calibración.

Los valores del *cociente IR 2* se utilizaron, junto con el contenido nominal de comonomero en los estándares, para obtener la curva de calibrado. El ajuste de los datos experimentales a una ecuación cuadrática fue significativamente mejor que el que proporcionó una ecuación lineal, tal como puede observarse en el gráfico de calibrado mostrado en la Figura 5.2. Por consiguiente, dicha ecuación fue seleccionada para procesar los datos en las muestras de control.

#### **5.4.2. Método de calibrado inverso basado en múltiples bandas IR**

Este modelo es una extensión del método del cociente de bandas IR simple, al que se añaden términos adicionales provenientes de los otros cocientes de bandas. A la vista del estudio previo de calibración que utilizaba una relación única de bandas, se incluyen términos cuadráticos, así como un término constante. En este nuevo modelo, las señales pertenecientes a las otras tres bandas disponibles se dividen por la señal de la banda del metileno, y se establece un modelo de calibración inversa [6,7], para cuantificar el porcentaje en peso de octeno.



**Figura 5.2.** Curva de calibrado del cociente de bandas IR, utilizada para el cálculo del porcentaje en peso de octeno. Se muestran las ecuaciones de los ajustes lineal y cuadrático, con sus respectivos coeficientes de determinación  $r^2$ . Se seleccionó el polinomio de segundo orden, debido a su mejor ajuste.

El modelo obtenido fue el siguiente:

$$\begin{aligned}
 C8\% = & 1089 + 4411 \times \text{cociente } 1 - 5247 \times \text{cociente } 1^2 - 1741 \times \text{cociente } 2 + \\
 & 2639 \times \text{cociente } 2^2 - 3571 \times \text{cociente } 3 + 1837 \times \text{cociente } 3^2 \quad (5.2)
 \end{aligned}$$

Dicha ecuación se utilizó para obtener el porcentaje de octeno en dos muestras de control, haciendo uso de los datos de la Tabla 5.1. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2. Utilizando el resultado inverso múltiple, se produce una ligera reducción en el valor de RMSE (de 0.41 a 0.34) en comparación con el método del cociente único de bandas, posiblemente debido a la información proporcionada por las dos bandas IR adicionales.

#### ***5.4.3. Método MLR: calibración “clásica” absorbancia versus concentración de los componentes de la muestra***

La principal diferencia respecto al método anterior es que se utilizan directamente las áreas de los cromatogramas de absorbancia, en lugar de los cocientes entre dichas áreas. Se descartó la cuarta banda (CH<sub>2</sub>-2), puesto que no añadía al modelo información significativa a la proporcionada por las otras tres bandas, sino sólo ruido. En este método, se escriben las ecuaciones clásicas de calibración [6,7] con la concentración de los componentes de etileno (C2) y octeno (C8) como variables independientes, y la absorbancia en las tres bandas consideradas (CH, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), como variable dependiente:

$$\text{Abs (band } i) = s_{i1} \times C8 + s_{i2} \times C2 \text{ para } i=1 \text{ a } 3 \quad (5.3)$$

donde  $s_{i1}$  y  $s_{i2}$  con coeficientes de ajuste.

En forma matricial:

$$\mathbf{A} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \quad (5.4)$$

En la etapa de calibración, la matriz  $\mathbf{S}$  (con seis coeficientes) se encuentra en base a los valores conocidos de C2 y C8, y a las áreas de los cromatogramas de absorbancia medidos a partir de los patrones de calibrado (Tabla 5.1). Al

procesar los datos, la matriz **S** se utiliza junto con la absorbancia medida para obtener las concentraciones de los componentes individuales (C2 y C8), y a partir de ellos, la concentración total y el porcentaje de octeno (Tabla 5.2). Se debe resaltar que en este método se obtiene la concentración total, lo que no es posible con los otros dos procedimientos descritos anteriormente. Esta característica posee una importancia primordial cuando se utilizan otros detectores en línea, tales como un viscosímetro o un fotómetro de dispersión de luz, que requieren la determinación exacta de la concentración, independientemente de las derivas en la composición química [2].

El término de error (RMSE) fue ligeramente mayor al obtenido con los métodos basados en el cociente de bandas, y el valor predicho del porcentaje en peso de octeno también se apartó del obtenido con esos métodos. Sólo se puede especular que este resultado se debe al reducido número de datos disponibles para ajustar el modelo y que conjuntos de datos mayores mejorarían la exactitud u ofrecerían límites de detección más bajos.

#### ***5.4.4. Distribuciones de comonomero***

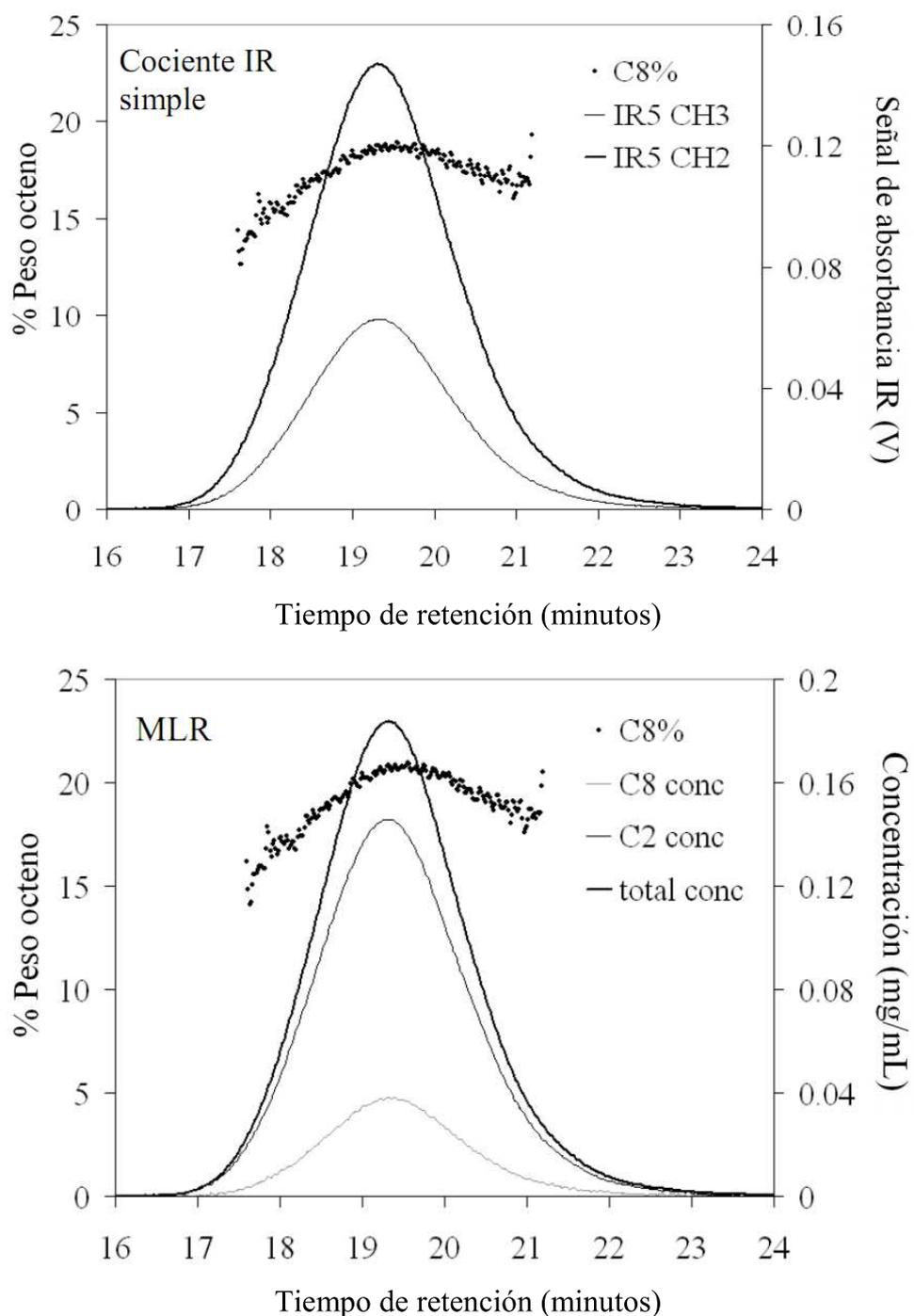
Además de la determinación del contenido promedio en comonomero a partir de las áreas de los cromatogramas, los modelos desarrollados se aplicaron al análisis del nivel de comonomero a lo largo del intervalo total del volumen de elución (punto a punto). A partir de calibrados adecuados de las columnas de GPC, este estudio proporcionaría la distribución composicional, expresada en masas moleculares, siempre que el efecto de los extremos de las cadenas se compense cuando la masa molecular no sea lo suficientemente elevada para despreciarlo.

En la Figura 5.3, se muestra la distribución de comonomero calculada a partir de dos de los modelos descritos para una de las muestras de control. En todos los casos, los datos en las colas del pico principal no son fiables, debido a la baja concentración de la muestra, pero en general, los dos métodos mostraron resultados consistentes.

### **5.5. Conclusiones**

Se estableció un modelo de regresión lineal múltiple que relaciona la absorbancia en un número limitado de bandas, generadas por un detector IR de filtros, con el porcentaje en peso de octeno en copolímeros de polietileno industriales. Se obtuvieron resultados comparables con otros métodos de procesamiento de datos más sencillos, basados en el cociente de bandas, teniendo la ventaja adicional de ofrecer la concentración de los componentes, así como la concentración total.

Se necesitarían conjuntos de estándares de calibrado y de validación mayores para poder cuantificar realmente la precisión y la exactitud de los métodos propuestos. Sin embargo, la buena concordancia entre los distintos métodos indicó que la aplicación de los métodos multivariantes ensayados que hacen uso de un conjunto pequeño de señales de absorbancia IR, a la determinación del contenido en comonomero en copolímeros de polietileno mediante el acoplamiento en línea GPC-IR, resultaría viable. Se trata también de una estrategia interesante desde un punto de vista práctico, debido a la simplicidad del método analítico, en comparación con otros métodos.



**Figura 5.3.** Porcentaje en peso de octeno, calculado a lo largo del volumen de elución, para una de las inyecciones de la muestra B. Se comparan los resultados del cociente de bandas sencillo (arriba) con el método MLR, que utiliza la absorbancia de tres bandas (abajo).

## 5.6. Referencias

- [1] P.J. DesLauriers, D.C. Rohlffing, E.T. Hsieh, *Polymer* 43 (2002) 159.
- [2] Z. Zhang, R. Sartre, *Intern. J. Polymer Anal. Charact.* 12 (2007) 185.
- [3] J.V. Bosch, A. Ortín, B. Monrabal, *International GPC Symposium proceedings, Arizona (EE.UU.), 1998, págs. 633–640.*
- [4] J. Montesinos B. Monrabal, R. Tarín, A. Ortín, *Pittcon, Orlando (EE.UU.), 2006.*
- [5] J. Montesinos, R. Tarín, A. Ortín, B. Monrabal, *ICPC, Houston (EE.UU.), 2006.*
- [6] R.G. Brereton, *Applied Chemometrics for Scientists*, Wiley, Nueva York, 2007.
- [7] C. Mongay Fernández, *Quimiometría*, PUV, Valencia, 2005.



## **CAPÍTULO 6**

**EFFECTO DEL DISOLVENTE EN LA MEDIDA DE LA  
CONCENTRACIÓN TOTAL  
DE COPOLÍMEROS MEDIANTE GPC  
UTILIZANDO UN DETECTOR IR DE FILTROS**



## 6.1. Resumen

Se estudia la aplicación de un detector de infrarrojos (IR) basado en filtros ópticos, a la determinación de la concentración total de copolímeros de poliolefinas mediante técnicas cromatográficas, específicamente cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*, GPC). Como ejemplo de estudio, se presenta el análisis de copolímeros de etileno-propileno (EP) utilizando como fase móvil los dos disolventes más comunes en esta aplicación: 1,2,4-triclorobenceno y *o*-diclorobenceno.

En el caso más favorable, es posible realizar estos análisis utilizando una única banda para medir la concentración total de copolímero, independientemente de cuál sea su composición química. Sin embargo, a menudo (caso general), es necesario utilizar dos o más de las bandas disponibles en el detector IR, para conseguir una medida exacta. El canal de medida de concentración genérico del detector IR puede presentar distinto factor de respuesta a los distintos componentes del copolímero, pero dicho efecto se puede corregir si se conoce la composición química de la muestra analizada. Los canales del detector IR generados mediante filtros ópticos de distintas características espectrales, presentan distintas sensibilidades a los componentes del copolímero, ofreciendo una medida simultánea de la composición química, y por lo tanto, una corrección efectiva de la medida de la concentración.

En este capítulo, se presentan ejemplos de distinta dificultad, y se discute un método de corrección de la señal de concentración del detector IR, mediante el uso de la información sobre la composición química que proporciona el propio detector.

## 6.2. Introducción

En el análisis de polímeros por cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*, GPC), además de la calibración del volumen de elución respecto a la masa molecular, se requiere la transformación de la respuesta del detector a las fracciones en peso, o incluso a la concentración exacta mediante métodos de multi-detección. Esta transformación es especialmente importante en el caso de los copolímeros, donde puede cometerse un gran error al suponer constante el factor de respuesta a lo largo de todo el cromatograma. Además, en el análisis de copolímeros, es necesario considerar no sólo el tipo de muestra o de comonomero, sino también la naturaleza de la fase móvil, ya que la combinación de ambos factores determina el factor de respuesta [1].

El problema de la cuantificación en GPC de copolímeros se simplifica, en gran medida, cuando el factor de respuesta del detector frente a la concentración es equivalente para los distintos componentes del copolímero. Éste es el caso del detector de índice de refracción para el análisis de poliolefinas a alta temperatura, puesto que la variación del índice de refracción con la concentración ( $dn/dc$ ) es prácticamente constante para polietileno (PE), polipropileno (PP) y copolímeros de etileno-propileno (EP) [2], así como para copolímeros de etileno con otras  $\alpha$ -olefinas, con excepción del 1-buteno [3]. Otro detector utilizado en ocasiones para el análisis de poliolefinas es el de dispersión de luz láser evaporativo (*evaporative light scattering detector*, ELSD), pero su respuesta no es lineal y depende de varios factores de manera compleja, lo que dificulta su uso en el caso de copolímeros [1].

Hace varias décadas, el detector de infrarrojos (IR) fue postulado como ideal para el análisis de poliolefinas a alta temperatura [4], debido a su

fiabilidad y robustez, junto a su adecuada sensibilidad a este tipo de muestras y la versatilidad añadida de permitir el análisis de la composición química, aprovechando la información adquirida utilizando varias bandas. La respuesta de un detector IR es lineal en el intervalo de concentraciones utilizado en GPC. Para cuantificar la concentración de muestras de poliolefinas, se han empleado tanto detectores basados en la transformada de Fourier (FTIR), como basados en el uso de filtros [5,6]. En general, para el análisis de distintos tipos de poliolefinas, se ha considerado un factor de respuesta constante, con resultados satisfactorios. Sin embargo, en algunas aplicaciones se ha descrito una variación del factor de respuesta con la composición química, especialmente con PE y PP [7].

En el análisis de copolímeros para los que existe una diferencia en los factores de respuesta hacia los distintos componentes, una solución habitual es el empleo de dos detectores con distintas características. La combinación de detectores permite conocer la composición química del copolímero en cada punto del cromatograma y la concentración total con gran exactitud [8]. El uso de detectores IR de banda múltiple (multi-canal) se puede considerar como un caso particular de dicho enfoque. En ellos, cada canal del detector posee distinto comportamiento, determinado por las características espectrales del mismo.

El detector IR de filtros utilizado en este trabajo dispone de un canal de medida de CH total, que se utiliza como señal primaria para cuantificar la concentración. El detector proporciona, además, otros dos canales dedicados a la medida de la composición química de las muestras de poliolefinas, cada uno con mayor sensibilidad hacia los grupos metilo o metileno, de manera que el cociente de ambos canales ofrece una medida proporcional a la frecuencia de

grupos metilo en las cadenas de polímero, y por lo tanto, a la fracción de cada comonomero en copolímeros [9].

En este capítulo, se presenta un estudio de la respuesta del canal de medida de la concentración total para PE, PP y sus copolímeros (EP), utilizando 1,2,4-triclorobenceno (TCB) y *o*-diclorobenceno (*o*-DCB) como fases móviles. En el primer caso, se encontró un filtro óptico adecuado mediante el cual la señal generada por el detector IR es independiente de la composición química, por lo que esta única señal es suficiente para realizar los análisis mediante GPC, de manera satisfactoria. En cambio, cuando se utiliza *o*-DCB como fase móvil, se observan variaciones importantes en los factores de respuesta para PE y PP, siendo necesario aplicar una corrección del factor de respuesta del detector.

En la bibliografía, se ha sugerido un método de corrección sencillo para esta aplicación [10], si bien basado en un conocimiento a priori del valor promedio de la composición química, lo que supone una corrección constante. El método que se propone en este capítulo, en cambio, no necesita información previa y proporciona una corrección dinámica a lo largo del cromatograma.

Para llevar a cabo dicha corrección es necesario, en primer lugar, obtener una medida de la composición química a partir de las señales del detector IR, mediante un calibrado apropiado. Por otro lado, se debe obtener una ecuación que relacione el factor de respuesta con la composición química del copolímero. Con esa información, partiendo de las señales del detector se puede conocer la composición química, y conociendo dicha composición química, calcular el factor de respuesta apropiado a la misma. De esta forma, el detector IR permite una cuantificación exacta de la masa o de la concentración, incluso en el caso más desfavorable, sin añadir complejidad analítica, puesto que un único detector proporciona toda la información necesaria de manera simultánea.

### 6.3. Parte experimental

#### 6.3.1. *Materiales de referencia, muestras y disolventes*

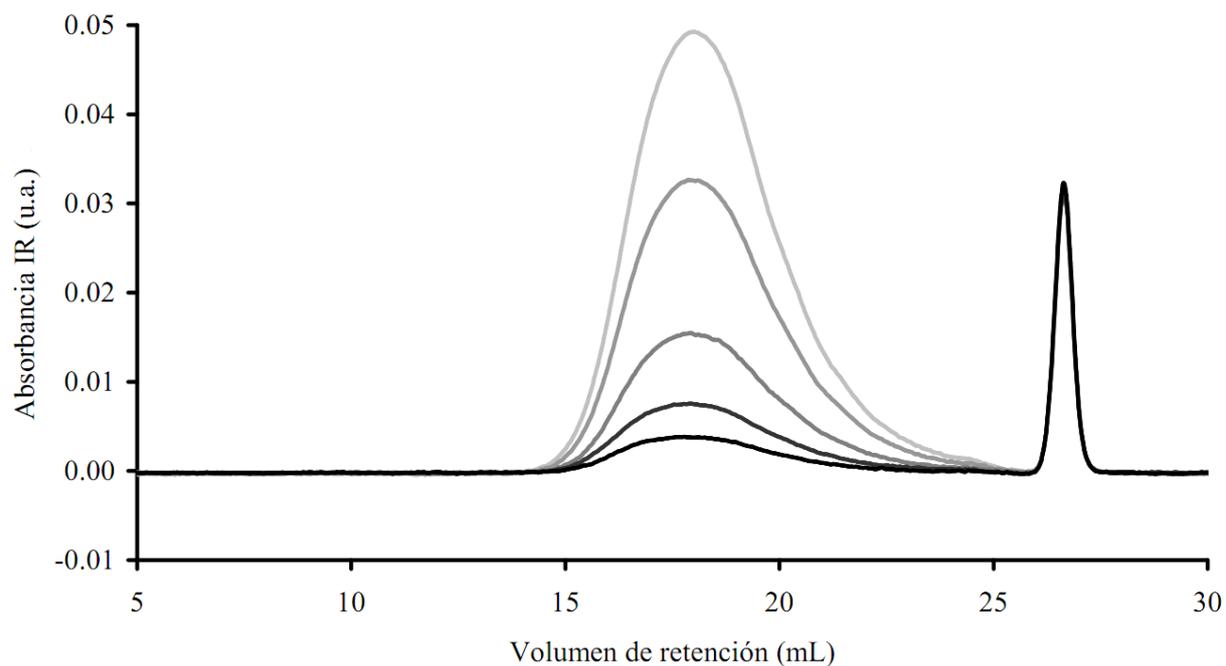
Para calibrar el detector IR como detector de concentración, se utilizó una muestra industrial de homopolímero de PP isotáctico y el material de referencia SRM 1475 (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, EE.UU.) como homopolímero lineal de PE. En el estudio de la dependencia de la respuesta del detector IR con la composición química, se hizo uso de una serie de copolímeros de EP, también de origen industrial, que cubren el intervalo de porcentaje en peso de etileno entre el 40 y el 80%. Finalmente, se preparó una mezcla del homopolímero de PP con el material de referencia SRM 1483 (NIST). Para realizar los análisis, se prepararon disoluciones pesando 16 mg de las muestras, que se disolvieron en 8 mL del mismo disolvente utilizado como fase móvil. Se prepararon muestras a distintas concentraciones, para elaborar las curvas de calibrado en función de la concentración.

Como fase móvil se utilizó TCB y *o*-DCB, ambos con una pureza superior al 99%, procedentes de Acros Organics (Geel, Bélgica), que se aditivaron con 300 µg/mL de butil-hidroxitolueno (BHT) (Scharlab, Sentmenat, España).

### ***6.3.2. Instrumentación, condiciones de trabajo y procedimiento***

El equipo cromatográfico fue el mismo descrito en el Capítulo 4 de esta Memoria. El detector utilizado en este estudio fue el IR5-MCT, con tres bandas o canales sensibles al polímero, identificados como medida de CH total (filtro de banda ancha, que cubre todas las bandas de absorción debidas a la tensión de los enlaces C–H de los distintos grupos presentes en las poliolefinas), canal de metilo (obtenido mediante un filtro de banda estrecha sintonizado a la longitud de onda donde se produce la absorción debida a los grupos metilo), y canal de metileno (sintonizado a la longitud de onda de la absorción debida a los grupos metileno). Los filtros cubrían la región entre 2700 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , en la que los disolventes utilizados presentan una ventana de transmisión.

Se inyectaron en el instrumento disoluciones de concentraciones crecientes de muestra, de manera que se cubriera el intervalo de concentraciones de interés. En la Figura 6.1, se muestran como ejemplo los cromatogramas obtenidos para las muestras de PP. Para cada uno de los cromatogramas se estableció una línea base, y se midió el área bajo el pico de muestra por encima de dicha línea base y entre los límites de integración fijados a ambos lados del mismo. La medida de esta área constituyó la señal analítica que se comparó con la masa total inyectada en cada caso, obtenida como producto de la concentración de la disolución por el volumen del bucle de inyección. De esta manera, se obtuvieron curvas de calibrado del detector IR como detector de concentración o de masa, cuyas pendientes se identificaron como factor de respuesta del detector para cada una de las combinaciones de tipo de muestra, fase móvil y filtro óptico utilizado.



**Figura 6.1.** Cromatogramas de muestras de PP preparadas a distintas concentraciones. Color gris más claro indica mayor masa inyectada. El pico a 27 mL corresponde al estándar interno (heptano) añadido en la misma concentración en todos los casos.

#### 6.4. Resultados y discusión

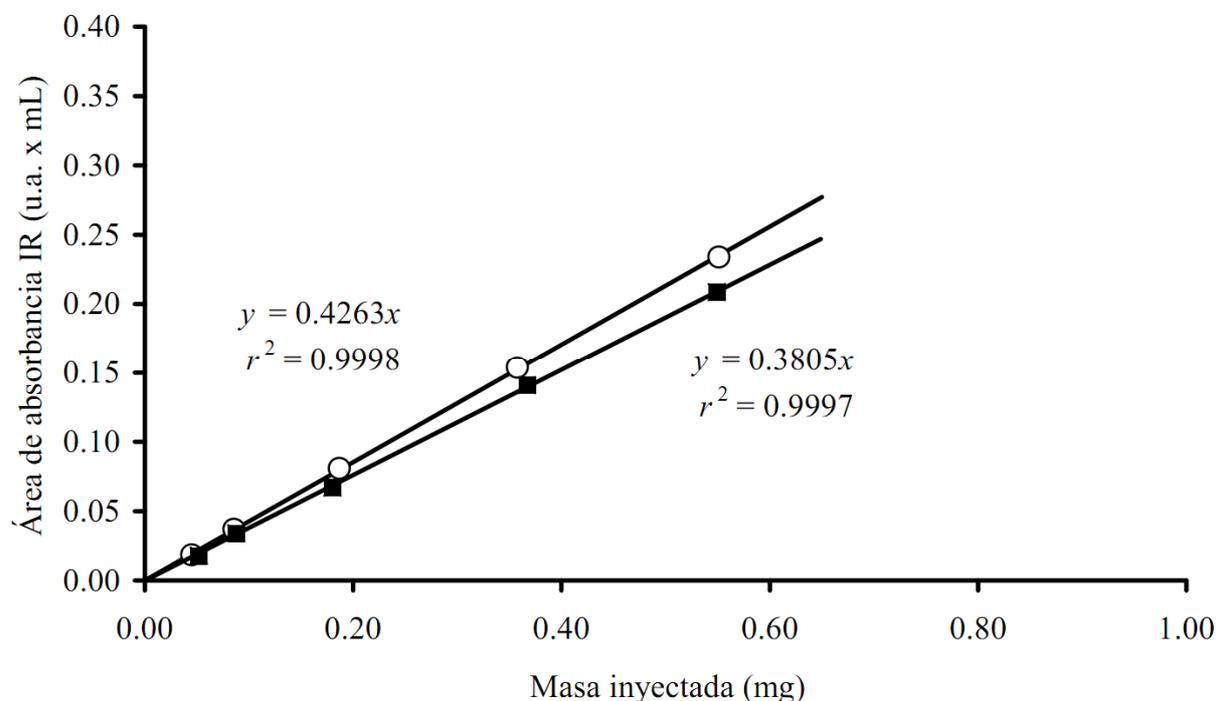
Se llevó a cabo un estudio del comportamiento del detector IR como detector de concentración, utilizando el canal identificado como medida de CH total. Se realizaron ensayos con el polietileno lineal (PE), formado esencialmente por grupos metileno, y con el homopolímero de PP, constituido por grupos metileno, metilo y metino en idéntica proporción. PE y PP representan casos extremos en cuanto a diferencia de composición química que se puede presentar en el análisis de poliolefinas. Se obtuvieron las curvas de

calibrado de absorbancia frente a la masa inyectada para cada uno de los dos tipos de muestra, utilizando las dos fases móviles más comunes en este tipo de análisis.

En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos con TCB como fase móvil, siendo éste un caso favorable en el que es posible obtener una respuesta del detector IR, independiente de la composición química de las muestras. A continuación, se presenta el estudio utilizando *o*-DCB como fase móvil, para el que no fue posible disponer de una medida de concentración estable. Finalmente, se presenta un método que permite obtener la concentración exacta, haciendo uso de la medida de la composición química que proporcionan los otros canales del propio detector IR.

#### ***6.4.1. Caso favorable: respuesta independiente de la composición química del copolímero utilizando TCB como fase móvil***

En primer lugar, se realizaron medidas con el filtro estándar identificado como de concentración total, para muestras de PE y PP, utilizando TCB como fase móvil y, también, como disolvente de las muestras. En la Figura 6.2, se presentan las rectas de calibrado obtenidas, junto con las ecuaciones de regresión y los coeficientes de determinación ( $r^2$ ). Se observa que la linealidad es excelente, y que las rectas pasan por el origen. Asimismo, se constata que el factor de respuesta para muestras de PE es mayor que para PP, siendo la magnitud de la diferencia de un 8% aproximadamente. En la Tabla 6.1, se compilan los valores del factor de respuesta y las diferencias obtenidas para los distintos casos estudiados.

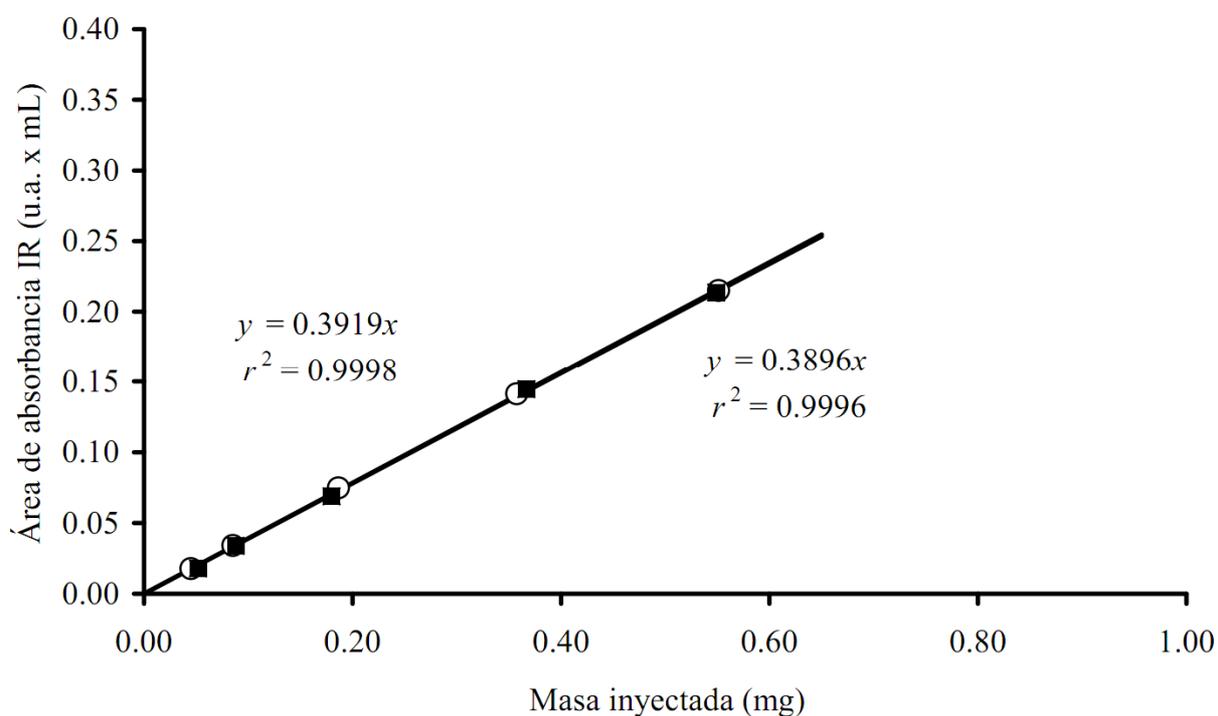


**Figura 6.2.** Calibración utilizando la señal del canal de medida CH estándar, con muestras de PE (○) y PP (■), y TCB como fase móvil.

Dado que se observa una diferencia en el factor de respuesta del detector a cada tipo de muestra, proporcionado por la pendiente de las rectas de calibrado, se realizó un estudio para identificar un filtro mediante el cual la respuesta fuera más estable. Se realizaron medidas con varios filtros de características espectrales ligeramente distintas, todos ellos cubriendo la región de absorción debida a la tensión de enlace de los grupos metilo y metileno. Dicha búsqueda resultó satisfactoria a la vista de los resultados obtenidos, que se presentan en la Figura 6.3.

**Tabla 6.1.** Factores de respuesta obtenidos para las muestras de PE y PP, utilizando TCB o *o*-DCB como fase móvil. Se indica la disminución porcentual de la respuesta de PP frente a PE.

Filtro IR	Fase móvil	Factor de respuesta		PP-PE (%)
		PE	PP	
Estándar CH	TCB	0.426	0.390	-9.17%
Alternativo CH	TCB	0.392	0.390	-0.59%
Estándar CH	<i>o</i> -DCB	0.522	0.407	-28.30%
Alternativo CH	<i>o</i> -DCB	0.572	0.451	-26.83%

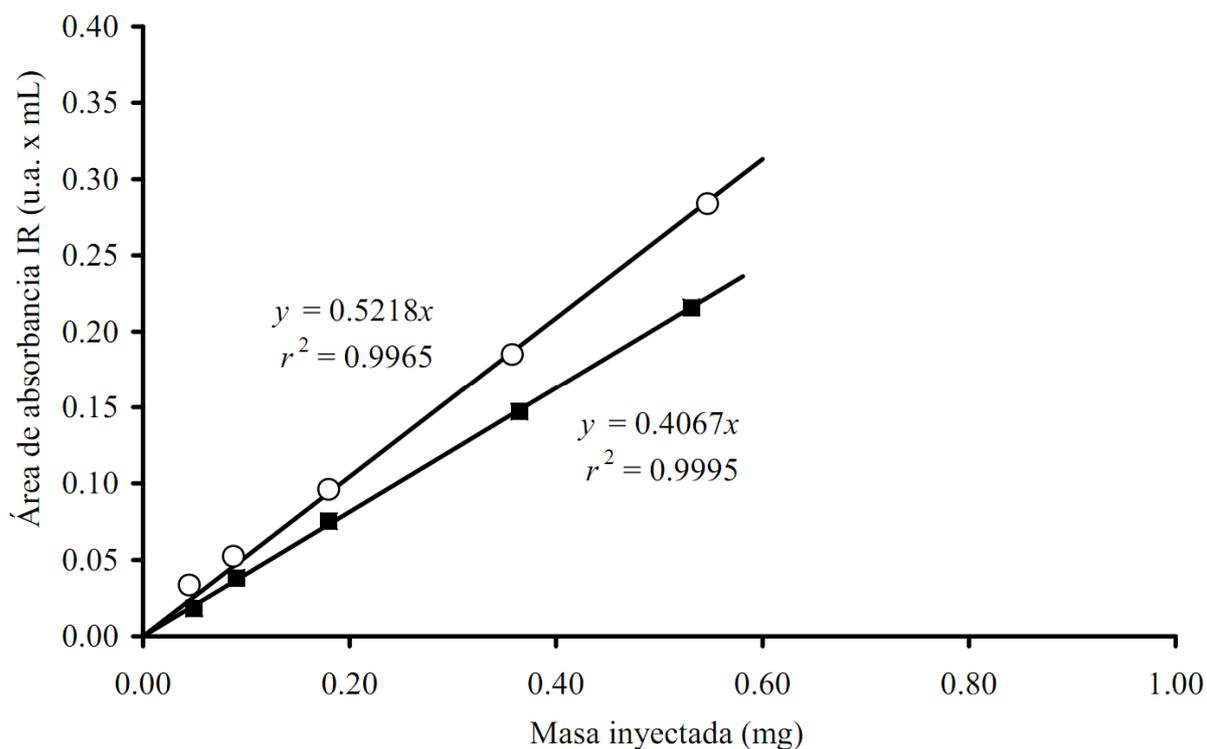


**Figura 6.3.** Calibración utilizando la señal del canal de medida CH alternativo, con muestras de PE (○) y PP (■), y TCB como fase móvil.

Utilizando el filtro de medida alternativo, la diferencia entre los factores de respuesta para PP y PE es prácticamente nula, pudiéndose considerar que la respuesta del detector es equivalente dentro del error experimental. Dado que se ha establecido la equivalencia en la respuesta para los casos extremos de homopolímeros, es esperable que la respuesta sea también uniforme para los copolímeros de EP de cualquier composición, así como para mezclas. Esta conclusión se puede extender al resto de copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas, dado que los constituyentes son los mismos grupos metilo, metileno y metino, y en cualquier caso, la proporción de grupos metileno es mucho mayor que en los EP, por lo que la respuesta del detector se espera sea más similar al PE lineal.

#### ***6.4.2. Caso general: respuesta dependiente de la composición química del copolímero utilizando o-DCB como fase móvil***

Del mismo modo que en el caso anterior, se realizaron en primer lugar medidas con el filtro estándar identificado como de concentración. La diferencia entre los factores de respuesta para PE y PP obtenidos cuando se emplea o-DCB como fase móvil es mucho mayor (Figura 6.4). Así, el factor de respuesta para el PP fue casi un 30% inferior al del PE. Con esta diferencia tan significativa resulta imprescindible realizar algún tipo de corrección, ya que incluso pequeñas variaciones en la composición química se traducirían en errores sustanciales en los resultados de masa molecular, debido al error en la cuantificación de las fracciones.



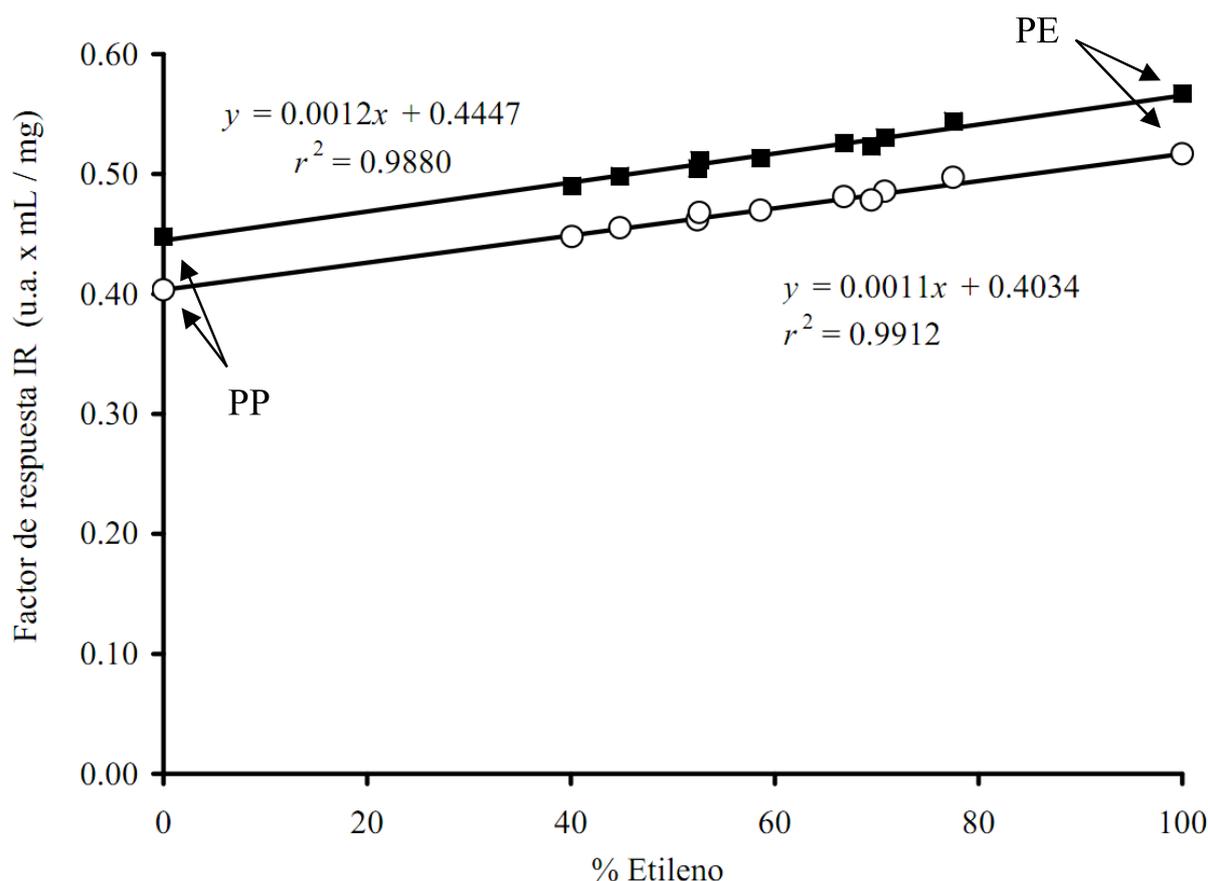
**Figura 6.4.** Calibración, utilizando el canal de medida CH estándar, con muestras de PE (○) y PP (■), y *o*-DCB como fase móvil.

El filtro alternativo no mejoró la situación, ya que la diferencia entre las respuestas a ambos homopolímeros todavía se situaba por encima del 25%, y no fue posible encontrar, entre los disponibles, ningún filtro que proporcionara una respuesta más uniforme. En la Tabla 6.1 se incluyen, además de todos los factores de respuesta medidos, la diferencia observada entre los factores de respuesta para PP y PE expresada como porcentaje. En el caso de utilizar *o*-DCB, no se aprecia una gran diferencia entre los filtros, como sí ocurrió en el caso de utilizar TCB como fase móvil. El distinto comportamiento del detector de filtros con distintas fases móviles se explica por el distinto espectro de fondo con que se trabaja en cada caso (véase la Figura 1.13). Esto resulta en una modificación de la ventana de transmisión, que limita la respuesta a ciertas

longitudes de onda, en el caso del *o*-DCB, afectando especialmente a los grupos metilo y, por consiguiente, disminuyendo la respuesta al PP.

Una vez establecido que no es posible encontrar un filtro con respuesta uniforme, se trató de comprobar cómo variaba esta respuesta en función de la composición química, esto es, del contenido en etileno en muestras de EP. Para ello, se inyectó una serie de copolímeros de EP con distintos contenidos en etileno conocidos, así como homopolímeros de PE y PP, todos ellos a la misma concentración. Se realizó el ensayo a la concentración estándar de análisis en GPC, que supone inyectar una masa de 0.3 mg.

El factor de respuesta para cada una de las composiciones químicas se obtuvo dividiendo el área del pico cromatográfico por la masa total inyectada. Dada la linealidad observada en todas las rectas de calibrado, este método parece razonable, si bien la precisión será inferior a la que se obtiene a partir de la pendiente de un calibrado realizado a varios niveles de masa inyectada. Los resultados obtenidos para los dos filtros del detector se presentan en la Figura 6.5. Para ambos, la variación del factor de respuesta entre los casos extremos de PP (0% etileno) y PE (100% etileno) es lineal, lo que simplifica el procedimiento de corrección de este efecto indeseado. Ambas rectas son paralelas, siendo la respuesta del filtro alternativo mayor que la del filtro estándar, en la misma proporción para todas las composiciones químicas.



**Figura 6.5.** Variación del factor de respuesta del detector IR, en función del porcentaje en peso de etileno en la muestra, para dos filtros de medida distintos: estándar (○) y alternativo (■). Se hizo uso de una fase móvil de *o*-DCB, muestras de copolímeros de EP, y homopolímeros de PP y PE.

### 6.4.3. Corrección del factor de respuesta

En base a las observaciones realizadas sobre la Figura 6.5, el factor de respuesta del canal de medida del detector IR para cada composición química, expresado como contenido en etileno ( $FR_{C2}$ ), se puede obtener como:

$$FR_{C2} = a + b \times C2(\%) \quad (6.1)$$

siendo  $C2(\%)$  el porcentaje de etileno en la muestra analizada, y  $a$  y  $b$  parámetros de ajuste de la recta. Puesto que se ha establecido una ecuación

lineal, dichos parámetros se pueden medir a partir de los datos de al menos dos muestras con contenido en etileno conocido, inyectadas de manera que la masa se conozca también con suficiente exactitud. Dada la buena linealidad de las rectas presentadas en la Figura 6.5, parece adecuado utilizar los homopolímeros de PE y PP para obtener los parámetros de la Ecuación (6.1), ya que representan los extremos del intervalo de medida, y se encuentran más fácilmente disponibles que copolímeros bien caracterizados.

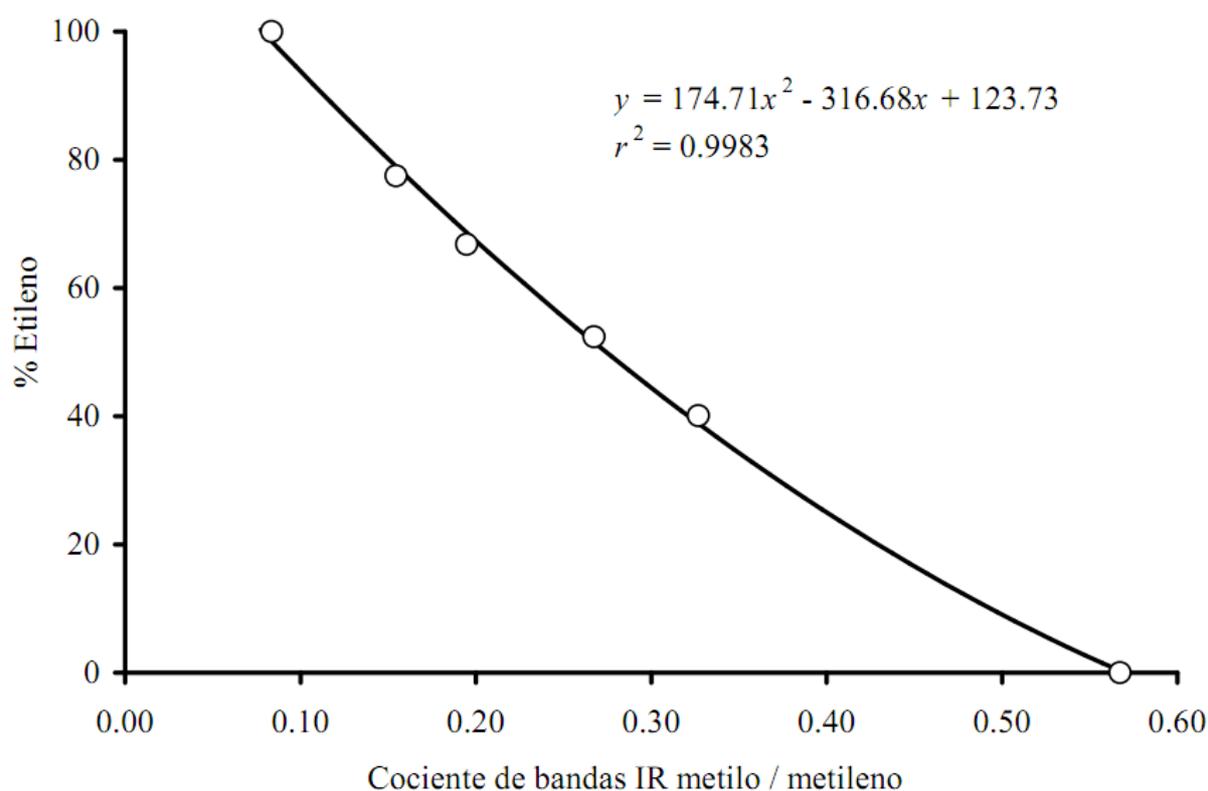
Por otro lado, podría darse el caso de hallarse una relación no lineal entre el factor de respuesta y la composición química, en cuyo caso sería necesario realizar un mayor número de medidas con muestras de referencia de distinta composición, para establecer la ecuación de manera fiable. Esta situación podría darse en técnicas de análisis donde se utilicen concentraciones altas, pero es improbable en GPC, donde se trabaja con disoluciones muy diluidas.

Es necesario indicar aquí que los parámetros de la ecuación de corrección son específicos de cada filtro óptico utilizado para generar la señal de medida de CH total, y dependen en gran medida del tipo y calidad del disolvente utilizado como fase móvil. También dependerían de cualquier factor externo que pudiera afectar al espectro de la fase móvil, como aditivos, temperatura de trabajo, etc., por lo que deben medirse en las mismas condiciones de análisis en las que se vaya a utilizar el detector.

Una vez conocidos los parámetros de la Ecuación (6.1), es posible obtener de forma exacta la cantidad total de muestra inyectada, a partir de la medida del área del pico obtenido con el detector IR, si se conoce la composición química. Si la composición química es constante a lo largo de la distribución de masas molares, se podrá obtener la concentración exacta en cada punto del cromatograma.

Sin embargo, no siempre se conoce a priori la composición química, ni tampoco es necesariamente constante a lo largo de la distribución. Es en estas situaciones cuando el detector IR de banda múltiple demuestra todo su potencial, ya que es capaz de determinar la composición química de la muestra de manera continua a lo largo del cromatograma, utilizando otros canales equipados con filtros ópticos de banda estrecha apropiados, como se ha visto en capítulos anteriores. De esta manera, la información de la composición química, de gran importancia en sí misma, es utilizada para calcular y aplicar la corrección necesaria al canal de medida de concentración, a fin de obtener la concentración total exacta del copolímero en cada punto del cromatograma.

Los mismos análisis de copolímeros de EP y homopolímeros de PE y PP utilizados para estudiar la variación del factor de respuesta del canal de concentración del detector IR, con la composición química, se emplearon para realizar la calibración de la composición química del detector considerando el cociente de bandas de los canales de metilo y metileno. El resultado de dicha calibración se presenta en la Figura 6.6, junto con la ecuación de regresión obtenida a partir de los puntos experimentales. En este caso, se debe utilizar un polinomio de segundo grado dada la evidente curvatura, que se explica por el amplio intervalo de variación de la composición entre el 0 y el 100% de etileno, equivalente a un intervalo entre 0 y 333 metilos por cada mil átomos de carbono.



**Figura 6.6.** Curva de calibrado del detector IR para la medida de la composición química, expresada como porcentaje en etileno en muestras de EP.

Como comprobación del procedimiento descrito para la obtención exacta de la masa total, a partir de las señales del detector IR, se inyectaron cuatro de los copolímeros de EP, más los homopolímeros de PE y PP, a la concentración estándar de análisis GPC (2 mg/mL). Para cada una de las muestras, se calculó la composición química a partir del cociente de las áreas de los picos de los canales de metilo y metileno, utilizando la ecuación de la curva de calibrado de composición del detector IR de la Figura 6.6. Con dicha información, se calculó la masa total recuperada corregida como:

$$m_{\text{corr}} = \text{FR}_{\text{C2}} \times \text{Área}_{\text{CH}} \quad (6.2)$$

siendo  $\text{Área}_{\text{CH}}$  el área del pico de muestra en el cromatograma generado por el canal de medida CH total del detector, y  $\text{FR}_{\text{C2}}$  el factor de respuesta corregido, calculado según la Ecuación (6.1).

A fin de evaluar la magnitud de la corrección conseguida, o lo que es equivalente, la magnitud del error cometido en caso de no aplicar ninguna corrección, la masa total se calculó también suponiendo un factor de respuesta constante del detector IR, en este caso el factor de respuesta correspondiente al PE ( $\text{FR}_{\text{PE}}$ ):

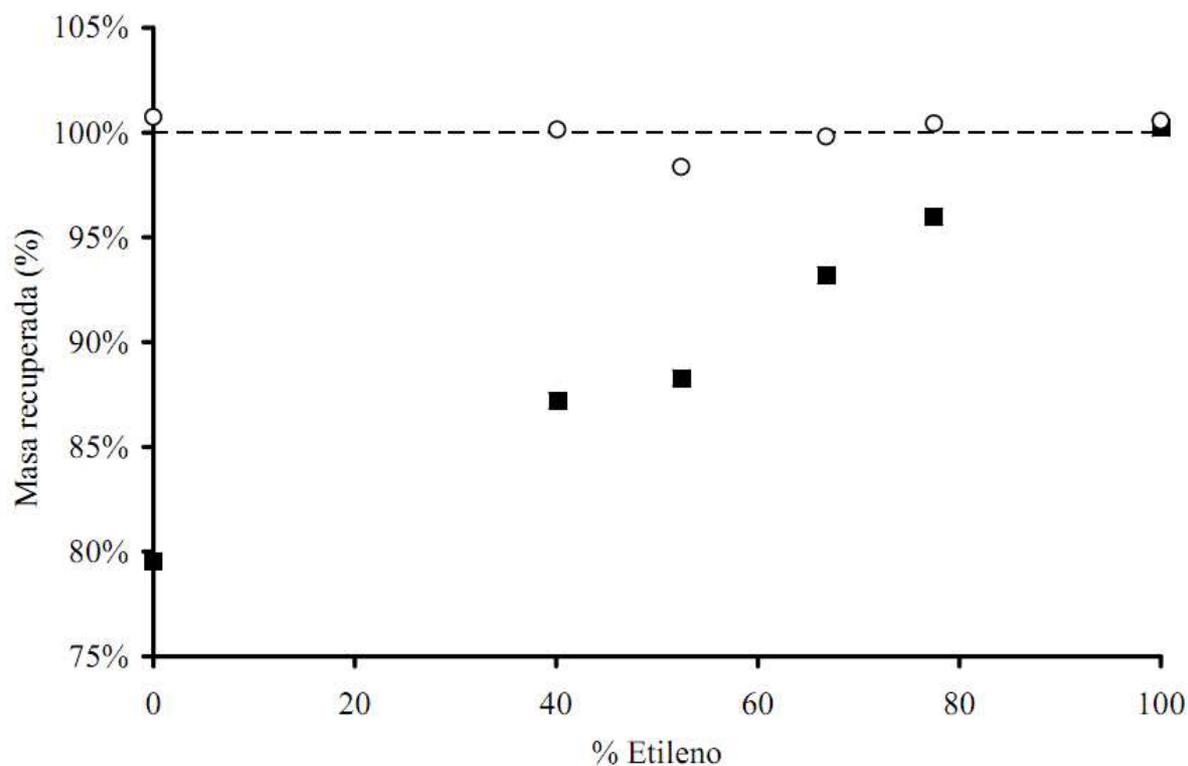
$$m = \text{FR}_{\text{PE}} \times \text{Área}_{\text{CH}} \quad (6.3)$$

Finalmente, en cada caso se calculó el porcentaje de recuperación de la masa como:

$$\text{recuperación (\%)} = \frac{m}{C_{\text{disol}} \times V_{\text{iny}}} \quad (6.4)$$

siendo  $C_{\text{disol}}$  la concentración de la disolución inyectada en mg/mL y  $V_{\text{iny}}$ , el volumen del bucle de inyección en mL.

Los resultados de estos cálculos se presentan en la Figura 6.7. Puesto que se seleccionó, arbitrariamente, como valor constante para el factor de respuesta del detector el correspondiente al homopolímero de PE, no se comete error al cuantificar la masa recuperada para dicho homopolímero. Sin embargo, el error cometido para los copolímeros aumenta al disminuir el contenido en etileno, llegando a medirse una recuperación tan baja como el 80% para el caso del homopolímero de PP.



**Figura 6.7.** Masa recuperada, calculada como porcentaje de masa total medida frente a la masa nominal inyectada: medida del canal de CH total del detector IR sin corregir (■), y corregida (○), según el procedimiento descrito en el texto.

Las medidas descritas en los párrafos anteriores se refieren a valores totales o promedios, basados en las áreas totales de los cromatogramas. Éstas son importantes en sí, ya que es interesante poder medir con exactitud la masa recuperada en un ensayo, independientemente de la composición química del copolímero; por ejemplo, para determinar si el tiempo de disolución fue suficiente. También es necesario determinar con exactitud la masa total cuando se utiliza conjuntamente con el área total de los cromatogramas generados por detectores como los viscosímetros o fotómetros de dispersión de luz, a fin de

calcular valores promedio de viscosidad intrínseca o masa molecular, respectivamente.

Sin embargo, es imprescindible disponer de una medida exacta de la concentración en cada punto del cromatograma cuando se trata de calcular la distribución de masas moleculares. Si se utiliza algún método de calibración convencional (masa molecular relativa), basta con una medida de la concentración relativa, mientras que en el caso de utilizar algún detector sensible a la masa molecular, como un viscosímetro o un fotómetro de dispersión de luz, es necesario contar con una medida de concentración absoluta.

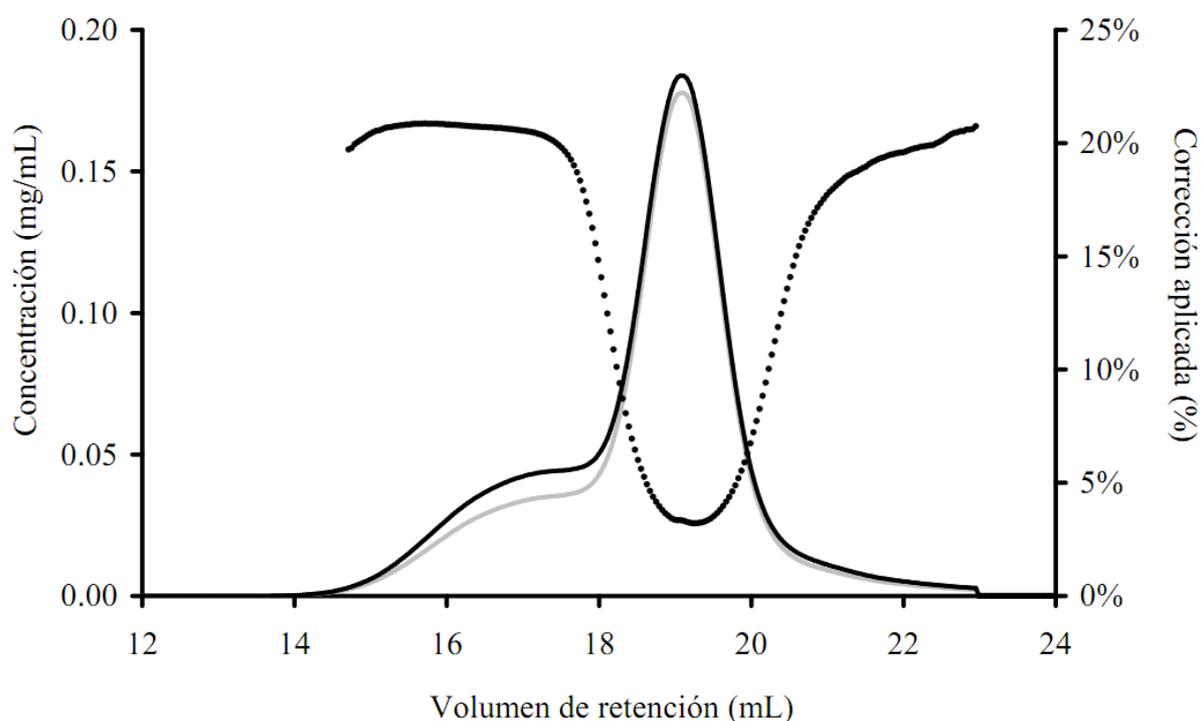
En el caso de los copolímeros de composición no homogénea, o de mezclas de componentes de distinta composición y masa molecular, el detector IR permite conocer en cada punto el valor de la composición química. Esta información se puede utilizar para calcular el factor de respuesta del canal de medida de la concentración correspondiente a dicha composición química, reescribiendo la Ecuación (6.2) para cada punto del cromatograma como:

$$\text{Conc}_{\text{corr}} = \text{FR}_{\text{C2}} \times \text{Abs}_{\text{CH}} \quad (6.5)$$

siendo  $\text{Abs}_{\text{CH}}$  la altura del cromatograma generado por el canal de medida CH total del detector, y  $\text{Conc}_{\text{corr}}$  el valor exacto de concentración obtenido, mientras que el valor de  $\text{FR}_{\text{C2}}$  se obtiene de nuevo con la Ecuación (6.1).

El análisis mediante GPC de una mezcla al 50% en peso de un homopolímero de PP con una MMD ancha, y un PE de MMD estrecha y baja masa molecular sirve para ilustrar el efecto de la respuesta variable del IR con la composición química y su corrección. En la Figura 6.8, se presentan los cromatogramas en unidades de concentración, obtenidos a partir de las señales del detector IR antes de efectuar ninguna corrección, esto es, suponiendo un

factor de respuesta constante para toda la muestra, y tras la corrección del factor de respuesta, de acuerdo a las Ecuaciones (6.2) y (6.5).



**Figura 6.8.** Análisis mediante GPC-IR de una mezcla al 50% en peso de un homopolímero de PP con una MMD ancha y PE de baja masa molecular (SRM 1483). Cromatograma de concentración sin corregir (línea gris) y corregido (línea negra) por el efecto de la composición química en la respuesta del canal de medida de CH. Se muestra con línea punteada la magnitud de la corrección aplicada en porcentaje sobre el valor real.

El pico estrecho que aparece entre 18 y 20 mL corresponde al PE y se superpone al pico mucho más ancho del PP, que eluye entre 14 y 23 mL, aproximadamente. No hay una separación efectiva de ambos componentes, pero sí es evidente que la composición química de la mezcla varía a lo largo del cromatograma, siendo prácticamente PP puro en la primera mitad del mismo, y en la cola final, mientras que es mayoritariamente PE, aún con una contribución importante de PP entre los 18 y 20 mL.

Si se utiliza únicamente el canal de medida de CH total del detector IR, suponiendo un factor de respuesta constante para todo el cromatograma (en este caso el correspondiente a PE), la concentración real se subestima en todos los puntos, resultando una recuperación de masa del 91.2%. Si por el contrario, se opta por utilizar un factor de respuesta medido respecto al PP, la concentración real se sobreestimaría en la región donde eluye el PE, y la masa recuperada tendría el mismo error, aunque en sentido contrario. El uso de un factor de respuesta constante ponderado tampoco sería correcto, dejando de lado el hecho de que el factor de ponderación es en principio desconocido. La masa total recuperada sería correcta, pero la concentración en cada punto del cromatograma no se conocería con exactitud y, por lo tanto, tampoco la fracción en peso necesaria para obtener la MMD.

La solución pasa por utilizar los canales del detector IR que proporcionan información de la composición química en cada punto del cromatograma, y evaluar el factor de respuesta para la señal del canal de medida de CH total de manera continua, a lo largo de todo el cromatograma. Mediante este procedimiento sí es posible obtener un cromatograma de concentración exacta, pese a las variaciones de composición química que presenta la muestra a lo largo de la elución.

En la Figura 6.8, se superponen los cromatogramas obtenidos con un factor de respuesta constante (correspondiente a PE) y con un factor de respuesta corregido dinámicamente a partir de la medida simultánea de la composición química. Esta comparación directa permite visualizar el mayor error cometido en la zona donde predomina el PP, y la menor diferencia en la región donde predomina el contenido en PE. Debido a la naturaleza de los componentes de la mezcla preparada, no se produce la separación completa del PE y, por lo tanto, no hay ninguna región donde ambos cromatogramas coincidan.

## 6.5. Conclusiones

Cuando se analizan muestras de copolímero, el detector IR se puede utilizar como medida de la concentración de manera muy sencilla y robusta, en aquellos casos en que se disponga de un filtro óptico con respuesta equivalente a los componentes del mismo. Un caso muy común son los copolímeros de EP analizados utilizando TCB como fase móvil, para el cual se ha identificado un filtro con dicha característica. Filtros con características espectrales diferentes pueden dar lugar a distintos factores de respuesta, aún cubriendo regiones similares. Por ello, es importante seleccionar un filtro que proporcione una respuesta lo más estable posible frente a la composición química.

Para los casos en los que no se disponga de un filtro de medida que ofrezca una respuesta lo suficientemente estable, se ha implementado una corrección para obtener la concentración exacta a partir de la medida de la composición que genera el propio detector IR. En el caso de estudio presentado, en el que se analizan copolímeros de EP utilizando *o*-DCB como fase móvil, el esfuerzo de

calibración es reducido, dada la linealidad de la variación del factor de respuesta con la composición química.

El método presentado posee validez general, incluso cuando la variación de la respuesta del detector en la medida de CH total no es lineal con la composición química. Es posible corregir la masa total recuperada utilizando el área total del canal de medida de CH total y conociendo la composición química promedio de la muestra, que se puede obtener de una manera relativamente sencilla por análisis de FTIR en film.

Una aplicación más interesante de este método y que aprovecha totalmente la capacidad del detector IR multi-canal es la medida de la concentración exacta en todos los puntos del cromatograma. El conocimiento de la concentración real exacta es un requisito para la utilización de detectores sensibles a la masa molecular como los viscosímetros y fotómetros de dispersión de luz, por lo que este método posibilita el análisis más fiel de la MMD absoluta utilizando dichos detectores, incluso en los casos en que el detector IR no proporcione una respuesta estable para el análisis de copolímeros.

## 6.6. Referencias

- [1] B. Trathnigg, S. Feichtenhofer, M. Kollroser, *J. Chromatogr. A* 786 (1997) 75.
- [2] B. Coto, J.M. Escola, I. Suárez, M.J. Caballero, *Polym. Test* 26 (2007) 568.
- [3] T. Sun, P. Brant, R.R. Chance, W.W. Graessley, *Macromolecules* 34 (2001) 6812.
- [4] J.V. Dawkins, M. Hemming, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1975) 3107.
- [5] P.J. DesLauriers, en: *Multiple Detection in Size-Exclusion Chromatography*, A.M. Striegel (Ed.) ACS Symposium Series Vol. 893. American Chemical Society, Washington, 2005, págs. 210–229.
- [6] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, J. Montesinos, R. Tarín, A. Ortín, P. del Hierro, M. Bas, LCGC Europe Applications book, Julio de 2012.
- [7] D. Lee, M.D. Miller, D.M. Meunier, J.W. Lyons, J.M. Bonner, R.J. Pell, C.L. Li Pi Shan, T. Huang, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 7173.
- [8] I.A. Haidar Ahmad, A.M. Striegel, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 1589.
- [9] A. Ortín, E. López, B. Monrabal, J.R. Torres-Lapasió, M.C. García-Álvarez-Coque, *J. Chromatogr. A* 1257 (2012) 66.
- [10] T. Huang, R. Brown, R. Cong, W. Yau, L. Hazlitt, A. W. deGroot, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 20.



## **CAPÍTULO 7**

**EFFECTO DEL TIPO DE COMONÓMERO EN LA MEDIDA DE  
LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE COPOLÍMEROS DE  
POLIOLEFINAS MEDIANTE UN DETECTOR IR DE FILTROS**



## 7.1. Resumen

Los estudios que se presentan en este capítulo se centran en el efecto del tipo de copolímero en la medida de la composición química, proporcionada por un detector IR de filtros. Si bien el detector de filtros es sensible a la proporción de grupos metilo en la muestra, la respuesta que ofrece varía con la estructura química de las moléculas analizadas. Se compara, en primer lugar, la respuesta del detector a copolímeros de polietileno frente a copolímeros de polipropileno, que son los casos más extremos de entre las poliolefinas en cuanto a número de grupos metilo por molécula (únicamente los finales de cadena en el primer caso, frente a un tercio del total en el segundo). A continuación, se presenta un estudio de copolímeros de polietileno con  $\alpha$ -olefinas de distinta longitud de cadena, en el que se evalúan las diferencias existentes entre algunas de ellas, pero también se comprueba la similitud de respuesta en otros casos.

El capítulo concluye mostrando algunos resultados obtenidos mediante la técnica de GPC-FTIR, con la que es posible adquirir espectros de absorción completos. Estos datos son consistentes con los generados para el detector IR de filtros y ayudan a explicar los resultados obtenidos con este detector.

## 7.2. Introducción

Una proporción importante de las poliolefinas producidas a nivel industrial son copolímeros de polipropileno y de polietileno. En el primer caso, se suele añadir etileno como comonomero, dando lugar a copolímeros de poli(propileno-*co*-etileno), que en la industria normalmente se denominan copolímeros de etileno-propileno (EP), aunque también puede utilizarse 1-buteno y otras olefinas. En lo que respecta a los copolímeros de polietileno, una clase importante es el polietileno lineal de baja densidad (*linear low density polyethylene*, LLDPE), obtenido por copolimerización de etileno con distintas  $\alpha$ -olefinas. En la fabricación de LLDPE, distintos productores utilizan distintas  $\alpha$ -olefinas, según su disponibilidad u otros factores empresariales o comerciales.

Para controlar las propiedades del producto, se utiliza el porcentaje en peso de comonomero añadido, así como su distribución a nivel molecular. De acuerdo a la distribución de su composición química (*chemical composition distribution*, CCD), se distingue entre copolímeros homogéneos y heterogéneos. Técnicas como CRYSTAF (*crystallization analysis fractionation*) [1,2], TREF (*temperature rising elution fractionation*) [2,3], CEF (*crystallization elution fractionation*) [4], y más recientemente, para algunas aplicaciones, la cromatografía líquida de interacción [5], son utilizadas para la caracterización de la CCD en poliolefinas. Además de la CCD, una propiedad microestructural fundamental es la proporción de comonomero incorporado, en función de la longitud de las cadenas de polímero, esto es, preferentemente en las cadenas más cortas o en las más largas, o su distribución uniforme en todas ellas [6]. En el contexto de las técnicas de caracterización, normalmente se hace referencia a la masa molecular en lugar de a la longitud de las cadenas, aunque en general

son conceptos intercambiables. La distribución del comonomero en función de la masa molecular determina en muchos casos las propiedades macroscópicas del material. Se sabe, por ejemplo, que pequeñas cantidades de comonomero incorporado en moléculas de alta masa molecular da lugar a las llamadas “moléculas lazo” (*tie molecules*), que mantienen unidas entre sí distintas regiones cristalinas, proporcionando mayor resistencia al producto [7].

Se hace uso de la cromatografía de permeación en gel a alta temperatura, acoplada a detección IR (HT-GPC-IR) para analizar la variación en la composición química promedio, a lo largo de la distribución de masas moleculares en copolímeros de poliolefinas [8–10]. Los detectores IR de filtros de múltiples bandas se pueden calibrar utilizando copolímeros de contenido en comonomero conocido, de manera que se correlaciona un cociente entre absorbancias medidas en distintas bandas con la cantidad de grupos metilo por cada mil átomos de carbono ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ) en la muestra [11,12]. A partir de esta propiedad genérica de las poliolefinas, se puede calcular el porcentaje molar o en peso de comonomero en el copolímero concreto, según su tipo.

Tras la pertinente calibración, el detector IR de filtros proporciona una medida de la  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ . En este capítulo, se estudia en primer lugar la sensibilidad de dicha medida, según se trate de copolímeros de polipropileno o de polietileno. En el primer caso, la cadena principal contiene grupos metilo en una proporción importante, mientras que en el segundo, la cadena principal de la molécula está libre de dichos grupos metilo. Mediante la comparación de curvas de calibrado establecidas para copolímeros de EP y copolímeros de poli(etileno-*co*-1-octeno) (EO), se muestra cómo esta diferencia estructural posee, efectivamente, un impacto importante en la sensibilidad del detector.

A continuación, se estudia el caso de copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas de longitud de cadena variable, incluyendo poli(etileno-*co*-propileno) (EP, esta vez con fracción de propileno reducida), poli(etileno-*co*-1-buteno) (EB), poli(etileno-*co*-1-hexeno) (EH), poli(etileno-*co*-1-octeno) (EO), y poli(etileno-*co*-1-octadeceno) (E-C18), con cadenas laterales que contienen 1, 2, 4, 6 y 16 átomos de carbono, respectivamente. Para estos tipos de copolímeros, nos referiremos a las ramificaciones de cadena corta por cada mil átomos de carbono (SCB/1000TC, *short chain branches per 1000 total carbons*) como unidad de medida alternativa a la CH<sub>3</sub>/1000TC, ya que los grupos metilo finales de las cadenas moleculares se pueden despreciar por ser baja su frecuencia comparada con el total.

Se han utilizado series de copolímeros homogéneos con contenido variable en comonomero, para generar curvas de calibrado para los distintos tipos de comonomero. De esta forma, se ha pretendido dilucidar la influencia de la longitud de la cadena lateral en la sensibilidad del detector y en su calibración, para la medida de la composición química. Las curvas de calibrado obtenidas para los distintos comonomeros se comparan, objetivamente, mediante criterios estadísticos, a fin de establecer en qué casos la sensibilidad del detector es significativamente distinta, y se establecen los niveles de error cometidos cuando se utilizan patrones de un tipo de copolímero distinto al analizado.

Por último, se presenta un estudio mediante análisis por GPC acoplado a FTIR, en el que se comprueban las diferencias entre los espectros de absorción de los distintos tipos de copolímeros. Las diferencias espectrales son consistentes con los resultados obtenidos con el detector IR de filtros y determinan, en última instancia, las diferencias en las respuestas observadas en dicho detector.

### 7.3. Parte experimental

#### 7.3.1. *Materiales de referencia y muestras*

Para el estudio de comparación entre copolímeros de base etileno y propileno, se prepararon mezclas con distintas proporciones en peso del material de referencia SRM1475 (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, EEUU), como ejemplo representativo de polietileno lineal de alta densidad, conteniendo un polipropileno isotáctico homopolímero de origen industrial, así como una serie de copolímeros de poli(etileno-co-1-octeno), seleccionados de un kit de calibración de Polymer Char (Paterna, España).

Se analizaron también varias series de copolímeros de etileno con distintas  $\alpha$ -olefinas, que se describen en la Tabla 7.1, y que fueron sintetizados en el Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) de la Universidad de Lyon, con la excepción de una serie de EB de origen industrial.

En dicho laboratorio, la cantidad de comonomero se determinó mediante  $^1\text{H}$  RMN, o bien  $^{13}\text{C}$  RMN, para contenidos molares inferiores al 1% [13]. La masa molecular de los copolímeros de etileno fue suficientemente elevada como para despreciar el efecto de los grupos metilo finales de cadena en la caracterización por RMN y en la calibración del detector IR.

**Tabla 7.1.** Descripción de los copolímeros de etileno utilizados.

Referencia	Tipo	% Peso comonomero	SCB/1000TC	$M_w$	$M_n$
EP-1	propileno	13.1	43.5	49,900	28,600
EP-2	propileno	6.2	20.6	60,700	33,800
EP-3	propileno	3.4	11.4	62,400	33,300
EP-4	propileno	7.3	24.4	54,700	29,600
EP-5	propileno	4.0	13.3	59,200	32,300
EB-1	1-buteno	7.8	19.6	99,200	46,400
EB-2	1-buteno	10.3	25.8	72,600	33,100
EB-3	1-buteno	12.5	31.3	77,400	35,000
EB-4	1-buteno	17.8	44.5	86,900	41,600
EB-5	1-buteno	25.0	62.5	74,900	33,300
EH-1 <sup>(1)</sup>	1-hexeno	5.8	9.6	60,200	31,500
EH-2 <sup>(1)</sup>	1-hexeno	3.2	5.4	76,600	34,100
EH-3 <sup>(1)</sup>	1-hexeno	16.8	28.0	52,400	29,200
EH-4 <sup>(1)</sup>	1-hexeno	15.6	26.0	54,200	30,500
EH-5 <sup>(1)</sup>	1-hexeno	13.9	23.1	54,100	29,500
EH-6 <sup>(1)</sup>	1-hexeno	22.9	38.1	46,800	25,100
EH-7 <sup>(2)</sup>	1-hexeno	7.1	11.9	63,700	33,200
EH-8 <sup>(2)</sup>	1-hexeno	10.1	16.8	55,200	30,300
EH-9 <sup>(2)</sup>	1-hexeno	19.8	33.0	51,900	28,000
EH-10 <sup>(2)</sup>	1-hexeno	32.1	53.5	43,900	23,100
EH-11 <sup>(2)</sup>	1-hexeno	43.9	73.2	36,800	19,800

<sup>(1), (2)</sup> indican dos series de EH sintetizadas en distintas condiciones.

**Tabla 7.1** (continuación).

Referencia	Tipo	% Peso comonomero	SCB/1000TC	$M_w$	$M_n$
EO-1	1-octeno	12.34	15.43	55,700	30,500
EO-2	1-octeno	16.48	20.60	48,600	25,300
EO-3	1-octeno	6.47	8.09	60,500	31,900
EO-4	1-octeno	2.36	2.95	102,600	40,400
EO-5	1-octeno	19.18	23.97	54,900	29,700
EO-6	1-octeno	1.58	1.98	111,000	41,900
E-C18-1	1-octadeceno	6.12	3.40	67,100	27,800
E-C18-2	1-octadeceno	19.70	10.95	56,300	19,600
E-C18-3	1-octadeceno	20.82	11.56	53,800	19,600
E-C18-4	1-octadeceno	22.49	12.50	73,400	36,200
E-C18-5	1-octadeceno	15.90	8.83	68,900	32,800
E-C18-6	1-octadeceno	13.16	7.31	83,800	34,500

### 7.3.2. Instrumentación, condiciones de trabajo y procedimiento

Los análisis se llevaron a cabo en un instrumento de HT-GPC, modelo GPC-IR (Polymer Char), utilizando condiciones experimentales típicas para el análisis de poliolefinas: 1,2,4-triclorobenceno (TCB) con una pureza superior al 99%, procedente de Acros Organics (Geel, Bélgica) como fase móvil, que se aditivó con 300  $\mu\text{g/mL}$  de butil-hidroxitolueno (BHT) (Scharlab, Sentmenat, España), tres columnas acopladas de tamaño de partícula de 13  $\mu\text{m}$  tipo PLgel Olexis (Agilent, Waldbronn, Alemania), termostalizadas a 150°C, un bucle de inyección de 200  $\mu\text{L}$  y caudal de 1.0 mL/min. Las muestras se disolvieron en el

interior del instrumento, con agitación suave a 160°C durante una hora, y se filtraron automáticamente previamente a la inyección, mediante el sistema de filtro integrado en el instrumento (con un tamaño de poro de 10  $\mu\text{m}$ ). Se disolvió una cantidad de muestra representativa de 16 mg en 8 mL de disolvente tomado del contenedor de fase móvil. El cromatógrafo estaba equipado con un detector integrado IR de filtros de múltiples bandas (modelo IR5-MCT, Polymer Char), dotado de un sensor de mercurio-cadmio-teluro (MCT) refrigerado termoeléctricamente y optimizado para la operación en el intervalo espectral de la aplicación.

La absorbancia IR de CH total (utilizada como señal de concentración) se obtuvo con un filtro de banda ancha, centrado en aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que recoge la absorbancia debida a todos los enlaces C–H en las moléculas de poliolefinas. El detector IR5-MCT incluye, además, dos filtros de banda estrecha sintonizados a las regiones de absorción asignadas a los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . El detector produce flujos separados de datos continuos de absorbancia, medidos a través de cada uno de sus filtros selectivos, a una frecuencia de adquisición fija de un punto por segundo. El detector está equipado con una celda sometida a calentamiento con un volumen interno de 13  $\mu\text{L}$ .

Las MMD se obtuvieron aplicando el principio de calibración universal, mediante el viscosímetro en línea del instrumento, junto a la señal de concentración del detector IR. Para ello, se utilizó un conjunto de 10 estándares estrechos de poliestireno en el intervalo de masas moleculares de 682 a 3,742,000 g/mol. El procesamiento de datos de GPC, incluyendo la calibración y el análisis de SCB se llevó a cabo utilizando el paquete de software GPC One<sup>®</sup>.

Los análisis mediante GPC-FTIR se realizaron en un equipo de cromatografía a alta temperatura PL-210 (Polymer Laboratories, Church

Stretton, Reino Unido), equipado con 2 columnas PLGel mixed B de 10  $\mu\text{m}$ . Se utilizó también TCB estabilizado con BHT como fase móvil a un caudal de 1 mL/min. El volumen de inyección fue de 500  $\mu\text{L}$  y la concentración utilizada de 1.5 mg/mL.

Las muestras se introdujeron en el detector FTIR a través de una línea sometida a calefacción, utilizando una celda de flujo (ventanas de KBr, camino óptico de 1 mm y volumen aproximado de 70  $\mu\text{L}$ ). Las temperaturas de la línea de transferencia y de la celda fueron  $143\pm 1$  y  $140\pm 1^\circ\text{C}$ , respectivamente. La celda de medida del detector FTIR se montó en una placa de muestras ubicada en el interior de un espectrofotómetro Perkin Elmer (PE 2000), equipado con un detector MCT enfriado mediante nitrógeno líquido. Se adquirió una serie de espectros durante el análisis cromatográfico. Los ajustes del espectrofotómetro se indican entre paréntesis (número de acumulaciones: 16, intervalo de barrido:  $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ , y resolución:  $8\text{ cm}^{-1}$ ). Se tomó un espectro de fondo en las condiciones de análisis y se restó de cada espectro adquirido durante el análisis.

## **7.4. Resultados y discusión**

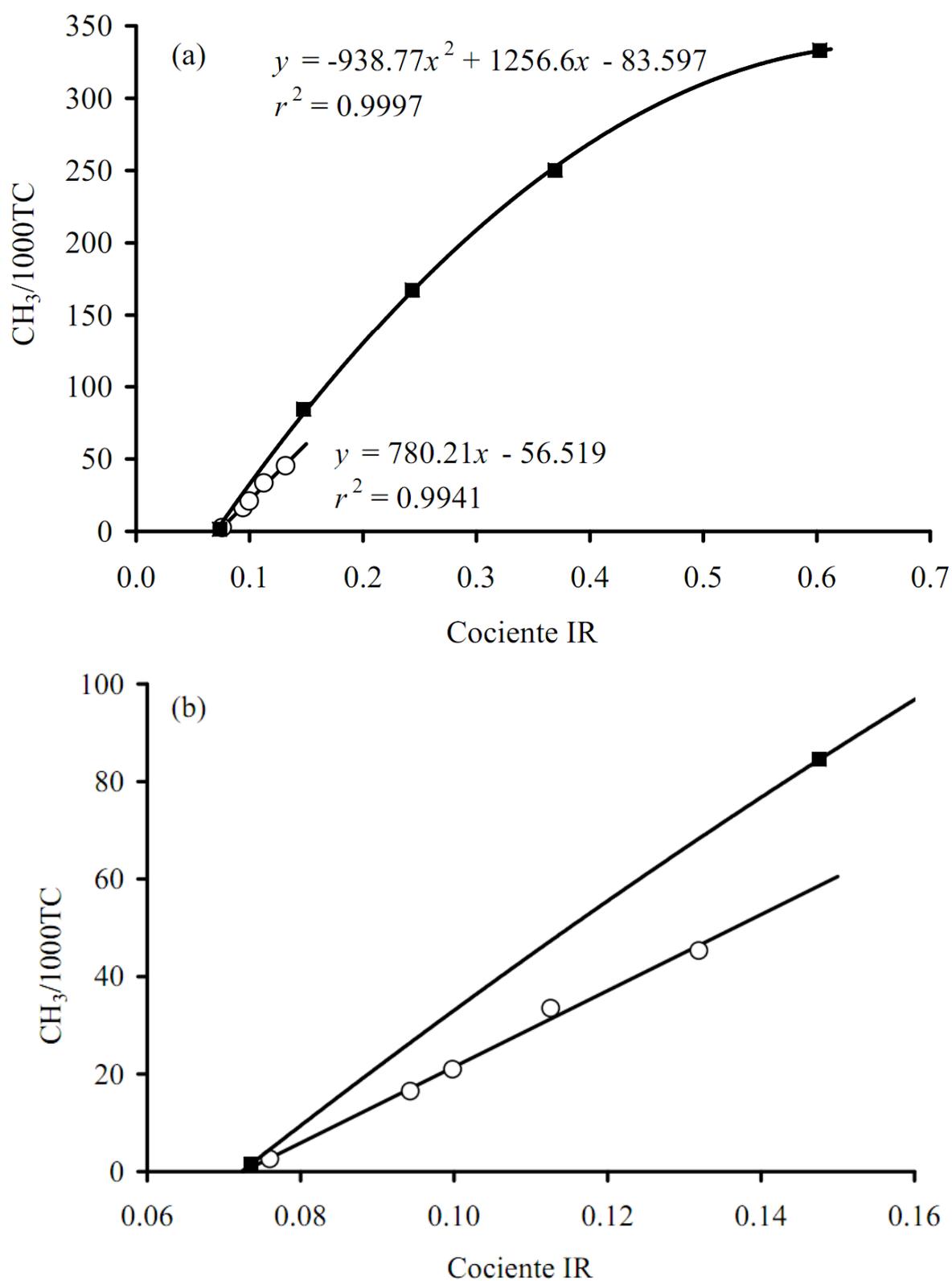
### ***7.4.1. Comparación de los copolímeros de etileno y de propileno***

Se inició el estudio comparando la respuesta del detector IR a la composición química de copolímeros que toman como base el etileno, frente a copolímeros que tienen como base el propileno. Ambos tipos de copolímero consisten en moléculas poliméricas formadas por grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) y metino ( $\text{CH}$ ) en la cadena principal, y grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) en el extremo de cadenas laterales y finales de cadena (el efecto de estos últimos, en general, se puede despreciar dada la elevada masa molecular de estos productos). El detector IR de filtros se calibra en todos los casos para cuantificar la frecuencia

de grupos metilo, expresada en  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  y no en términos de  $\text{SCB}/1000\text{TC}$  por tratarse de polipropileno.

Se tomó una serie de copolímeros de EO como ejemplo de copolímeros de base etileno, y mezclas de homopolímeros de polietileno y polipropileno como modelos de copolímeros de base polipropileno. En el Capítulo 10, se presentan datos que confirman que dichas mezclas se comportan de manera equivalente a copolímeros de EP en su análisis mediante detección IR [14]. En primer lugar, cabe señalar que el intervalo de frecuencias de metilo, en ambos casos, posee diferencias significativas, ya que en el caso de copolímeros de EP, se puede llegar hasta  $333.3 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$ , mientras que en el caso de los copolímeros de etileno no se suele sobrepasar los  $50 \text{ CH}_3/1000\text{TC}$ .

Se obtuvieron curvas de calibrado con el detector IR en los intervalos de contenido en metilo apropiados en cada caso, que se muestran superpuestas en la Figura 7.1(a). Para los copolímeros de EO, el ajuste de los datos de calibrado a una recta es totalmente satisfactorio, mientras que para EP, se requiere una función de segundo grado. Estudios de calibración de detectores de filtros realizados por otros autores, para copolímeros de EP, también requirieron ajustes polinomiales de segundo grado [15].



**Figura 7.1.** Calibrados para EP (■) y EO (○). Curvas completas (a), y detalle para valores bajos de frecuencia de metilo (b).

La Figura 7.1(b) ilustra el hecho destacable de que en el intervalo de frecuencias de metilo más bajas, de hasta 50 unidades, donde se dispone de datos para ambos tipos de copolímeros, las pendientes de ambas curvas de calibrado difieren significativamente. Esto indica que la sensibilidad del detector IR no es la misma para ambos tipos de copolímeros, pese a basarse en la absorción debida a los mismos tipos de enlace químico en grupos metilo y metileno. La explicación a esta observación estribaría en la distancia del grupo metilo lateral respecto a la cadena principal polimérica, que en el caso de los copolímeros de EP es mínima, frente a los cinco carbonos en el caso del EO.

A la vista de las pendientes de las curvas de calibrado representadas en la Figura 7.1, para el intervalo de composición química donde prevalece el etileno (frecuencia de metilo inferior a 50), la sensibilidad del detector IR sería mayor para el copolímero de base etileno (EO). Por otro lado, la curvatura observada en el calibrado obtenido para el EP supondría que la sensibilidad en la zona cercana al polipropileno puro (entorno a 333 CH<sub>3</sub>/1000TC) alcanza un valor máximo. Finalmente, es interesante también destacar que las líneas de calibrado convergen en el mismo valor de señal IR, cuando el contenido de comonomero tiende a cero, valor que corresponde a PE homopolímero.

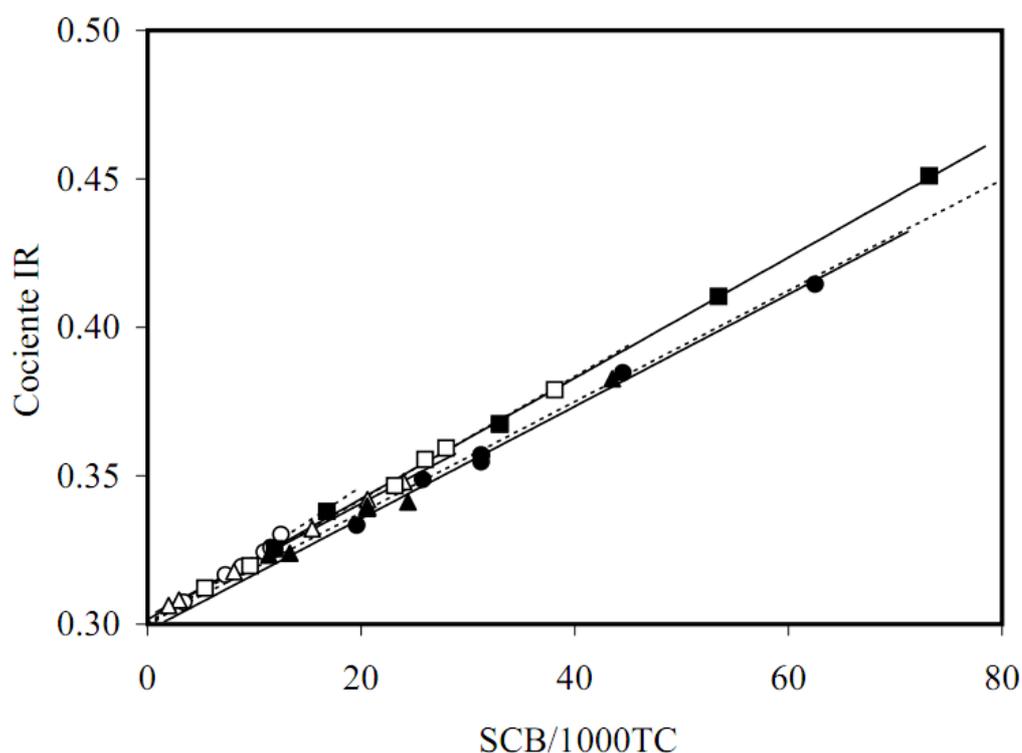
#### ***7.4.2. Uso de copolímeros de etileno con $\alpha$ -olefinas de distinta longitud de cadena como materiales de referencia***

##### ***a) Comparación directa de las curvas de calibrado***

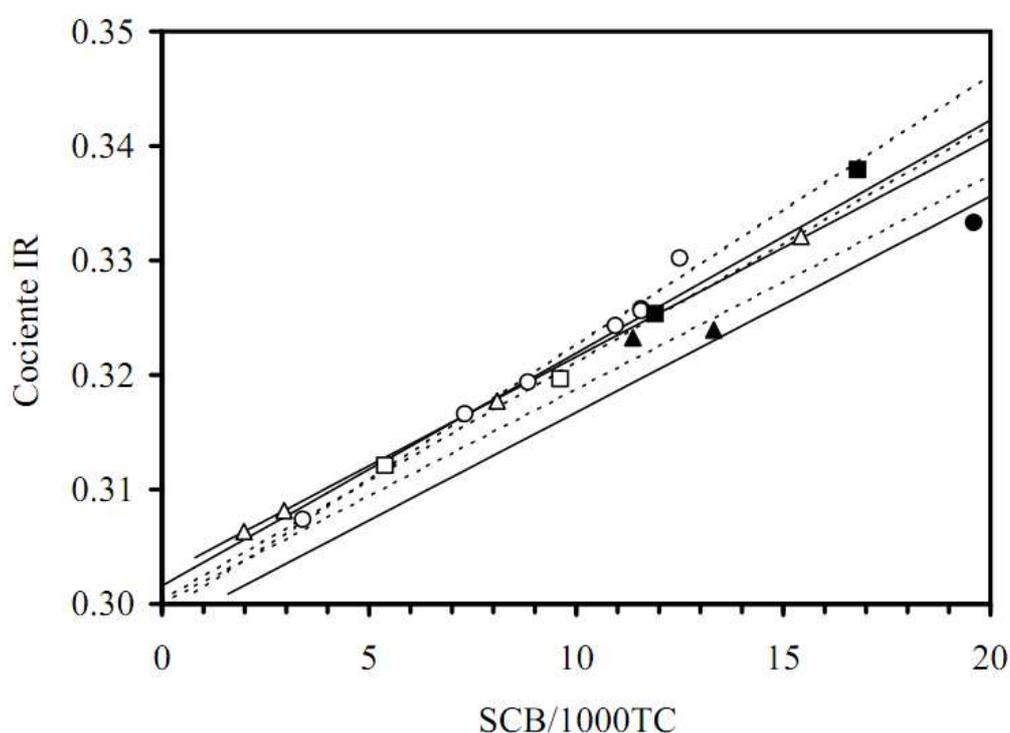
Una vez constatadas las diferencias en la respuesta del detector IR para copolímeros de base etileno o propileno, se examinó el comportamiento de copolímeros de base etileno con comonomeros de longitud de cadena creciente,

a fin de establecer posibles diferencias entre los mismos. Para ello, se compararon, en primer lugar, directamente, las curvas de calibrado obtenidas con cada tipo de comonomero. En el Capítulo 4, se presentan datos que avalan la buena reproducibilidad alcanzada en los calibrados (véase la Figura 4.6), y por lo tanto, su comparación constituiría un procedimiento robusto para contrastar la respuesta del detector a los distintos tipos de comonomero.

Siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 4, se analizaron las distintas series de copolímeros mediante GPC-IR, utilizando los valores de las alturas de los picos cromatográficos para construir las rectas de calibrado que se representan en la Figura 7.2.



**Figura 7.2a.** Medidas para el conjunto completo de patrones y rectas de calibrado ajustadas: vista general (intervalo completo de valores medidos), Copolímeros: EP (▲), EB (●), EH (■, serie 1, y □, serie 2), EO (△) y E-C18 (○). Rectas de calibrado sólidas: EB, EH serie 1 y EO; discontinuas: EP, EH serie 2 y E-C18.



**Figura 7.2b.** Medidas para el conjunto completo de patrones y rectas de calibrado ajustadas: intervalo restringido a niveles bajos de frecuencia de SCB. Ver detalles en el pie de la Figura 7.2a.

A la vista del conjunto de rectas de calibrado, es posible anticipar que existen diferencias significativas en las respuestas a los distintos tipos de copolímeros. La recta correspondiente al octadeceno (E-C18) posee mayor pendiente que el resto (si bien el intervalo de evaluación es estrecho), mientras que se observan dos grupos diferenciados en la vista general: propileno y buteno por debajo del resto del conjunto, y 1-hexeno y 1-octeno por encima. Sin embargo, es difícil concretar dichas diferencias mediante el gráfico conjunto.

**Tabla 7.2.** Parámetros de las rectas de calibrado para los copolímeros de base etileno.

Comonomero	<i>n</i>	Ordenada	IC*	Pendiente	IC*	$r^2$	BC**	LD***
Propileno	7	0.300	±0.006	0.0019	±0.0002	0.994	±3.6	3.9
1-Buteno	7	0.298	±0.006	0.0019	±0.0002	0.997	±3.0	3.3
1-Hexeno <sup>(1)</sup>	6	0.302	±0.003	0.0020	±0.0001	0.9996	±2.2	2.2
1-Hexeno <sup>(2)</sup>	6	0.300	±0.002	0.0021	±0.0001	0.999	±1.5	1.6
1-Octeno	6	0.303	±0.0004	0.0019	±0.00003	0.9999	±0.4	0.3
1-Octadeceno	8	0.299	±0.003	0.0024	±0.0003	0.994	±0.9	1.1

\* IC: Intervalo de confianza para la ordenada en el origen y la pendiente de los calibrados.

\*\* BC: Anchura mínima de la banda de confianza para las rectas de calibrado, en unidades de SCB/1000TC.

\*\*\* LD: Límite de detección en unidades de SCB/1000TC.

<sup>(1), (2)</sup> indican dos series de EH sintetizadas en distintas condiciones.

**b) Comparación entre calibrados mediante los intervalos de confianza de sus ordenadas en el origen y pendientes**

Un segundo criterio de comparación de los calibrados se basa en la medida de los intervalos de confianza (IC) de la ordenada en el origen y de la pendiente de los calibrados. Los valores calculados para todos los casos se presentan en la Tabla 7.2, junto con los parámetros de los calibrados, coeficientes de determinación ( $r^2$ ), amplitud mínima de las bandas de confianza (BC), y límite de detección estimado (*limit of detection*, LOD).

El cálculo de las desviaciones estándar de la ordenada en el origen ( $s_a$ ) y de la pendiente ( $s_b$ ) de los calibrados se realizó de la siguiente forma:

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (7.1)$$

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (7.2)$$

siendo  $s_{y/x}$ :

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n - 2}} \quad (7.3)$$

donde  $\bar{x}$  es el valor medio de SCB/1000TC e  $\hat{y}$  es el valor predicho del cociente de bandas IR. Los IC se estimaron a partir de las desviaciones estándar, aplicando el valor de la  $t$  de Student para el 95% de nivel de confianza y el número de grados de libertad disponibles en cada caso (dos menos que el número de puntos medidos,  $n$ ):

$$IC = t_{(n-2,95\%)} \times s \quad (7.4)$$

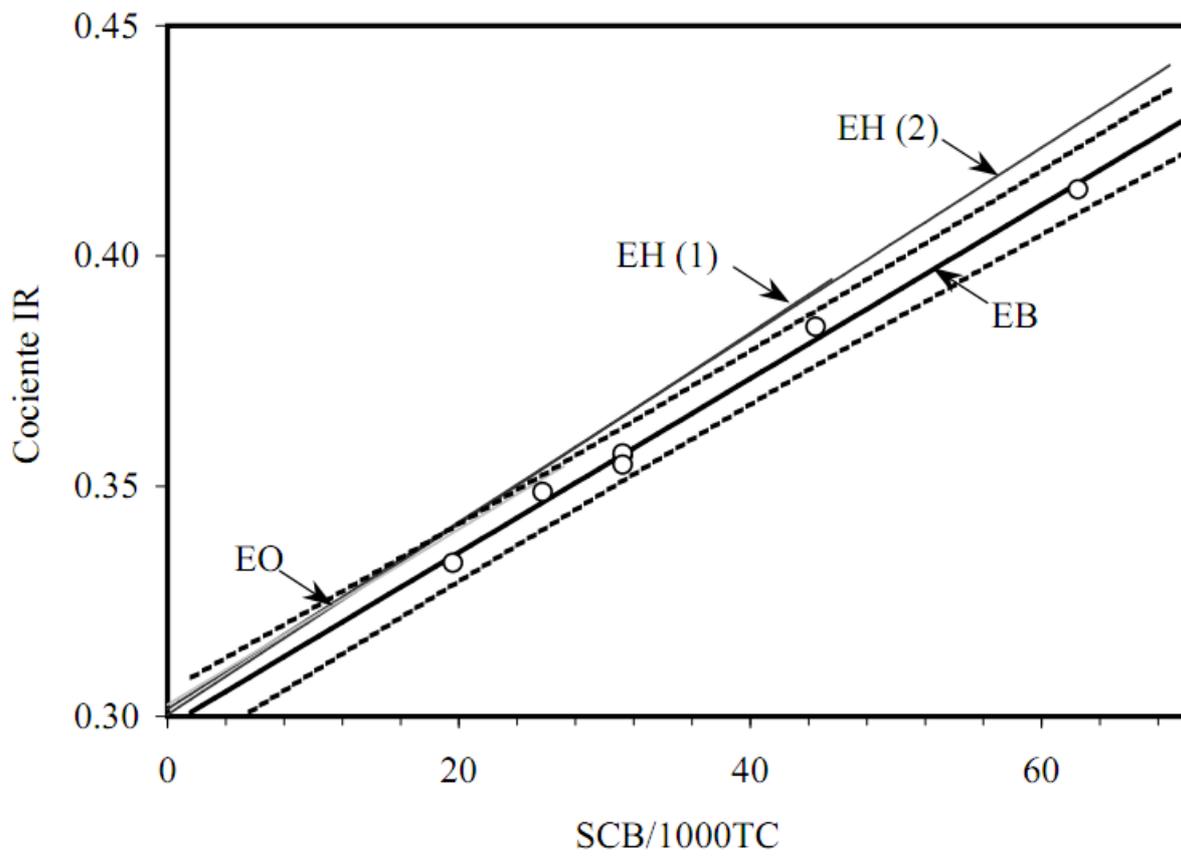
Según este criterio, no habría diferencia significativa entre las ordenadas en el origen de las rectas de calibrado obtenidas con los distintos comonómeros, lo que posee un sentido físico, ya que el copolímero correspondiente a ese punto extremo no contiene comonómero, es decir, correspondería a polietileno homopolímero para todas las rectas. En cualquier caso, como veremos más adelante, el IC de la ordenada en el origen puede considerarse como uno de los extremos de la banda de confianza de la recta de calibrado, banda que es más estrecha en el centro del intervalo cubierto por los patrones disponibles. De este modo, comparar los IC de las ordenadas en el origen es un criterio menos fiable ya que el intervalo de variación tiende a ser amplio, al estar alejado de los puntos de calibrado.

En cuanto a las pendientes de las rectas de calibrado, la única que se separaría significativamente del resto sería la correspondiente al 1-octadeceno, como ya se anticipaba del gráfico de la Figura 7.2a. Debido a la diversidad de intervalos de frecuencia de SCB de los patrones de las distintas series, y a la amplitud de los IC obtenidos, el criterio basado en la comparación de los parámetros de las rectas de calibrado parece limitado. Se observa, en todo caso, una tendencia general de incremento de la pendiente al aumentar la longitud de la cadena lateral, o lo que es lo mismo, una mayor sensibilidad cuando el grupo metilo final de la cadena lateral se aleja de la cadena principal de la molécula, hallándose más libre de su influencia.

***c) Comparación entre calibrados considerando sus bandas de confianza***

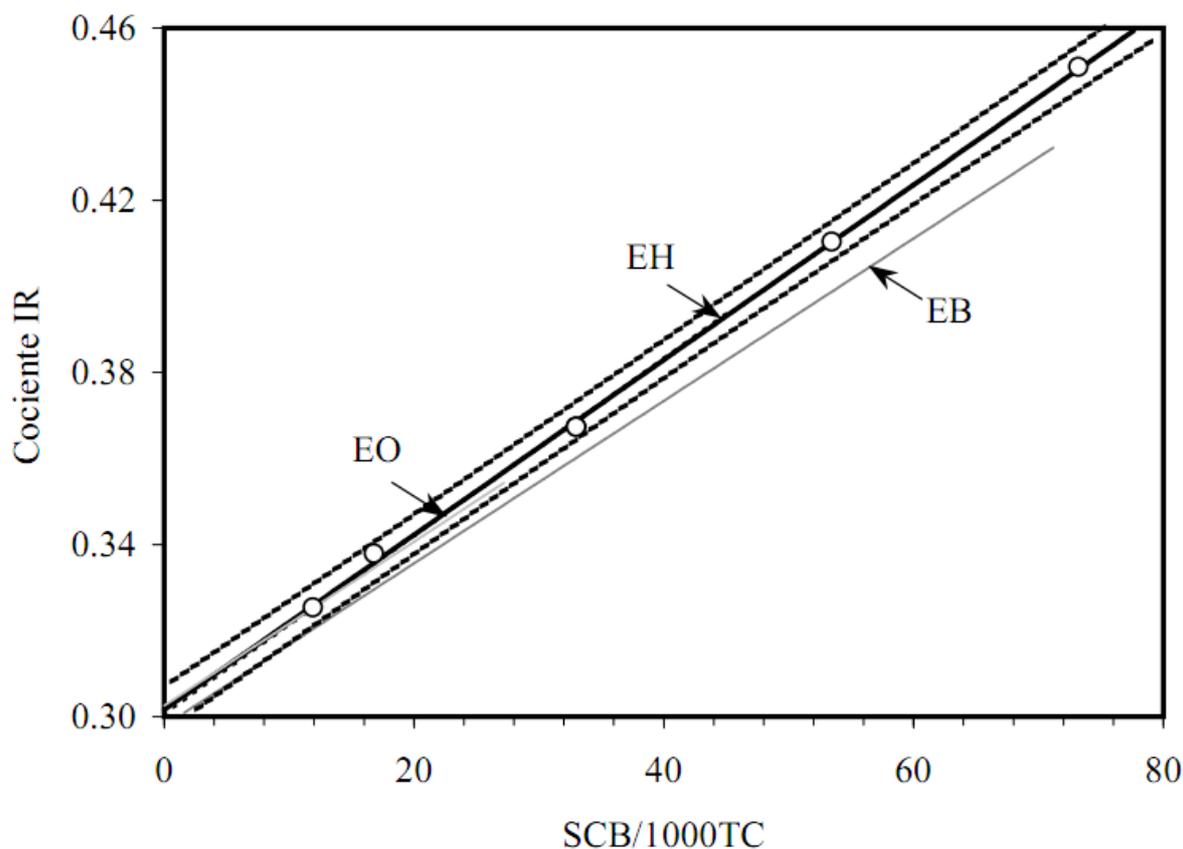
Con el fin de afinar algo más en el estudio de posibles diferencias entre los calibrados, se procedió a realizar un análisis estadístico basado en la representación de las rectas de calibrado con sus bandas de confianza al 95%. Las bandas se calcularon para todo el intervalo de aplicación de los calibrados, utilizando las ecuaciones descritas en capítulos anteriores. Para facilitar el análisis de los datos, se compararon conjuntos limitados de calibrados, incluyéndose sólo aquéllos con mayor interés industrial (EB, EH y EO).

En la Figura 7.3, se muestran los calibrados realizados con el detector IR para copolímeros de EB con sus bandas de confianza. En ella, aparecen superpuestas las rectas obtenidas para EH y EO. Este último, que se extiende únicamente hasta 20 unidades de SCB/1000TC, queda englobado dentro de la banda de confianza del calibrado para EB, lo que indicaría que no es estadísticamente distinto, si bien coincide prácticamente con uno de los extremos de dicha banda. Sin embargo, los calibrados correspondientes a ambas series de EH sí difieren de manera significativa para valores de SCB/1000TC superiores a aproximadamente 20, aun quedando dentro de las bandas de confianza para valores inferiores.



**Figura 7.3.** Calibrado para EB (círculos huecos y línea sólida negra), mostrando las bandas de confianza (líneas discontinuas). Se encuentran superpuestas las rectas de calibrado de EH (dos series, gris oscuro) y EO (gris claro).

Se muestra un análisis complementario en la Figura 7.4, en la que se representa el calibrado obtenido para EH con sus bandas de confianza, apareciendo superpuestos los calibrados para EB y EO. Desde esta perspectiva, se puede afirmar que el calibrado para EO es indistinguible del realizado con la referencia de EH, mientras que el correspondiente a EB es significativamente distinto, salvo en el intervalo de frecuencias de SCB más bajo, inferior a 10. Las bandas más estrechas calculadas en este caso permiten que la comparación resulte más clara.



**Figura 7.4.** Calibrado para EH (círculos huecos y línea sólida gruesa), mostrando las bandas de confianza (líneas discontinuas). Se encuentran superpuestas las rectas de calibrado de EB (línea fina gris oscuro) y EO (línea fina gris claro).

Se ha apartado de este análisis individualizado a los copolímeros de EP y E-C18, ya que el primero ya se discutió en el primer apartado de este capítulo, y el segundo es un caso extremo por su mayor pendiente, y por otro lado, es menos fiable ya que únicamente se disponía de datos en un intervalo estrecho, lo cual genera mayor incertidumbre en la medida de la pendiente del calibrado.

Por lo tanto, el criterio de comparación entre calibrados mediante los intervalos de confianza de sus ordenadas en el origen y pendientes indica que los calibrados para copolímeros de EB, EH y EO serían equivalentes, mientras

que una comparación de las rectas de calibrado con sus bandas de confianza indicaría que sí existen diferencias en intervalos amplios de aplicación de las mismas. La aparente contradicción tiene su origen, principalmente, en los altos valores obtenidos para los mencionados intervalos de confianza, causados por la dispersión de los puntos de calibrado.

La dispersión observada no parece debida a errores de precisión en la propia medida del detector IR, sino quizás al hecho de que dicha medida no representa de manera fiel los valores nominales de composición utilizados, bien sea debido a la incertidumbre asociada a dichos valores nominales, o a la falta de homogeneidad de las muestras, la cual se supone para el análisis por GPC-IR. Por otro lado, los valores nominales medidos por RMN representan un valor promedio de la muestra, que es analizada en ese caso sin ninguna separación, mientras que las medidas del detector IR se realizan tras una separación mediante GPC, y por lo tanto, pueden verse afectadas por dicha separación, o por la presencia de restos de monómero no incorporado en las muestras, u otras heterogeneidades.

La serie de EO, cuyo calibrado presenta un intervalo de confianza muy estrecho (ver valores en Tabla 7.2), merece un comentario aparte. Este comportamiento se debe a la excelente linealidad entre los puntos de calibrado, lo cual sugiere que en este caso los valores obtenidos por RMN y las medidas por GPC-IR sí se corresponden. La explicación podría hallarse en las condiciones de síntesis utilizadas, que producen copolímeros más homogéneos, o ausentes de interferencias.

Con estas consideraciones, el criterio de comparación entre rectas de calibrado en intervalos amplios de variación, basado en los gráficos de las Figuras 7.3 y 7.4, se debería considerar como el más fiable, y por lo tanto, se

mantendría la conclusión de que los calibrados de EH y EO coinciden, pero el de EB difiere. Como veremos, este hecho se corrobora con los análisis mediante GPC-FTIR, descritos en el siguiente apartado.

***d) Influencia del copolímero utilizado como patrón sobre el error del análisis***

Una vez constatado que las rectas de calibrado obtenidas para dos tipos de copolímeros de etileno son diferentes, de acuerdo a criterios de significación estadística, es de interés práctico para la aplicación en la industria conocer la magnitud de los errores cometidos en caso de una elección incorrecta de copolímero para realizar el calibrado. Dichos errores se estimaron mediante la aplicación de un calibrado de un tipo de copolímero al análisis de otros tipos de copolímero. El proceso se repitió para varios casos, y en todos ellos se calcularon los errores de predicción en forma de sesgo y de error cuadrático medio (ECM), según las Ecuaciones (7.5) y (7.6).

$$\text{sesgo} = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_j)}{n} \quad (7.5)$$

$$\text{ECM} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_j)^2}{n}} \quad (7.6)$$

donde el subíndice  $j$  hace referencia al calibrado seleccionado para hacer la comparación, mientras que el subíndice  $i$  indica cada uno de los patrones del calibrado que está siendo comparado respecto a la recta de referencia  $j$ .

En dichas ecuaciones, se utiliza, en todos los casos, como divisor de las sumas de errores individuales el número total de medidas ( $n$ ), suponiendo que las rectas de calibrado se establecieron de manera independiente a las medidas a

las que se aplican. Esta simplificación nos permite ser consistentes en la comparación entre los distintos tipos de calibrado, si bien se subestimarían los errores reales en los casos en que se aplica el calibrado al tipo correcto de copolímero, lo cual no altera las conclusiones.

Los resultados se presentan en la Tabla 7.3. En las primeras columnas, con encabezado “Calibración EB”, se pueden leer los valores del sesgo y del ECM al utilizar una calibración con patrones de EB para los resultados de SCB en las propias muestras de EB, y también para las muestras de EH y de EO. Los errores al aplicar el calibrado al mismo tipo de copolímero son bajos, siendo el sesgo nulo, mientras que en los otros dos casos se obtiene un sesgo importante de 2.5 y casi 5 unidades de SCB para los comonomeros de 1-octeno y 1-hexeno, respectivamente. El sesgo obtenido denota el error sistemático debido al desplazamiento de la curva de respuesta del detector IR, descrito anteriormente. Los ECM medidos en este caso son prácticamente iguales al sesgo, con lo que se concluye que, efectivamente, casi todo el error cometido es de naturaleza sistemática por una incorrecta elección de los estándares de calibrado.

**Tabla 7.3.** Errores de predicción (%) en la medida de SCB de distintos tipos de copolímeros, con dos calibraciones diferentes, basadas en patrones de EB y EH.

Copolímero	Calibración EB		Calibración EH	
	Sesgo	ECM	Sesgo	ECM
EB	0.00	0.94	- 4.35	4.53
EH	4.81	5.12	0.00	0.59
EO	2.58	2.59	- 0.30	0.61

A continuación (con encabezado “Calibración EH”), se muestra el ejercicio contrario, utilizando un calibrado de EH para las medidas de los tres tipos de copolímeros mencionados. En este caso, se originan errores importantes para los EB del mismo carácter sistemático, de más de 4 unidades de SCB, mientras que los errores para los EO son bajos, menores a una unidad de SCB. Este nivel de error se hallaría dentro del error aleatorio en este tipo de medidas, y por lo tanto, no sería relevante para la aplicación, lo que confirmaría que muestras de EH y EO pueden ser analizadas utilizando un mismo calibrado, establecido con patrones de cualquiera de los dos tipos, o incluso combinados.

Mientras tanto, el análisis de copolímeros de EB requeriría sus propios patrones, ya que los errores sistemáticos cometidos con patrones de otra naturaleza son importantes, mayores a los tolerables en la aplicación industrial. Debe tenerse en cuenta que un importante grupo de muestras de HDPE se modifican mediante la adición de pequeñas cantidades de comonomero (1-buteno o 1-hexeno, principalmente), resultando en niveles de entre 2 y 4

SCB/1000TC para los intervalos de masa molecular elevada, y ausencia de SCB/1000TC (HDPE homopolímero) para las masas moleculares bajas [16].

Finalmente, también se calcularon los errores de predicción (sesgo y ECM) en caso de utilizar los patrones de EB y EH, conjuntamente, para establecer el calibrado. Se trataba de evaluar si un calibrado conjunto resultaría en niveles de error aceptables en todos los casos, lo cual supondría una simplificación analítica importante. Se han separado los resultados obtenidos en la Tabla 7.4.

**Tabla 7.4.** Errores de predicción en la medida de SCB de distintos tipos de copolímeros, con la calibración basada en la combinación de patrones.

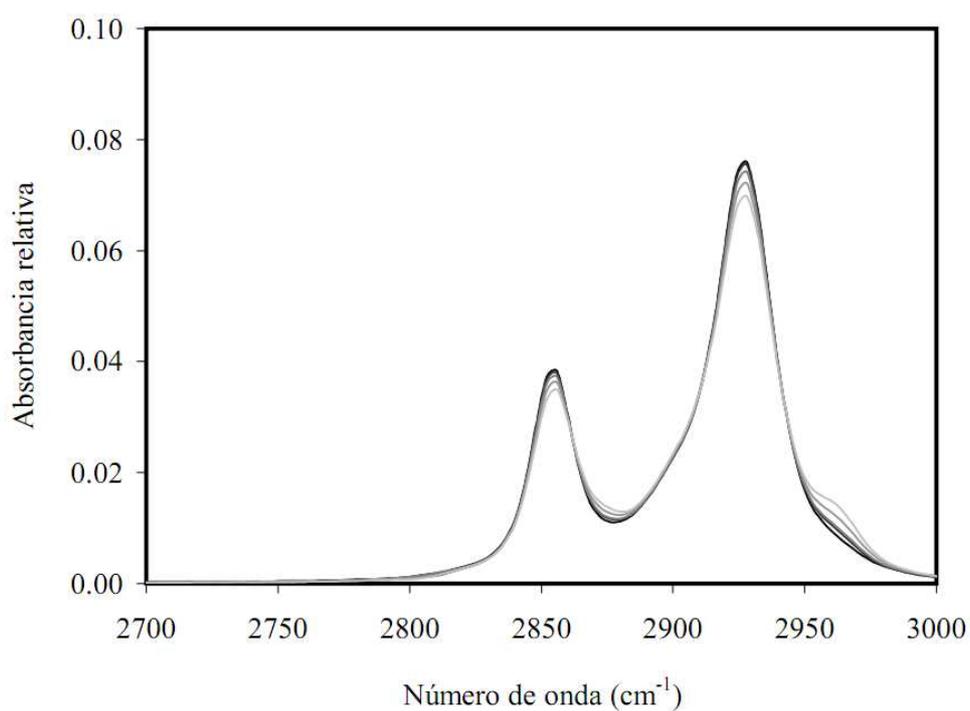
Copolímero	Calibración EB / EH	
	Sesgo	ECM
EB	-2.00	2.39
EH	2.33	2.40
EO	2.11	2.18

Se observan valores de sesgo superiores a 2 SCB/1000TC para todos los tipos de comonomero, teniendo signo positivo y similar magnitud para 1-hexeno y 1-octeno, y negativo para 1-buteno, tal como cabría esperar del comportamiento similar de los dos primeros, y del desplazamiento de la respuesta del detector en el tercero. Esta magnitud de los errores no sería asumible para la aplicación del método al análisis de HDPE, pero podría ser suficiente para LLDPE con niveles mayores de comonomero. Cabe indicar que

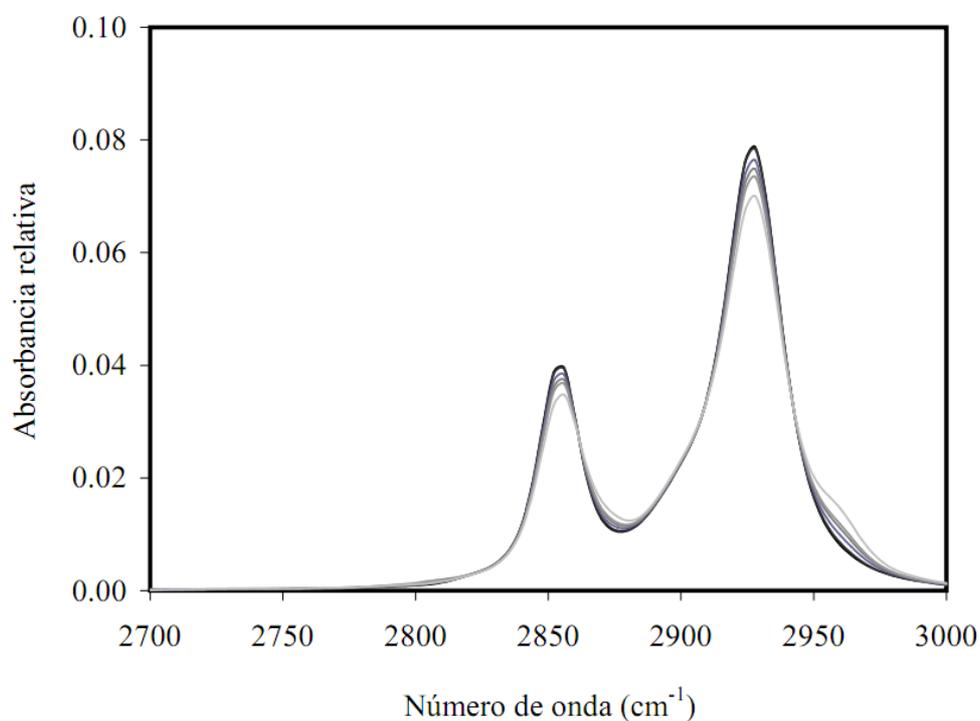
2 SCB/1000TC se traducen en un porcentaje en peso de comonomero en copolímeros de etileno del 0.8%, 1.2% y 1.6% para 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno, respectivamente.

#### ***7.4.3. Estudio de espectros mediante GPC-FTIR***

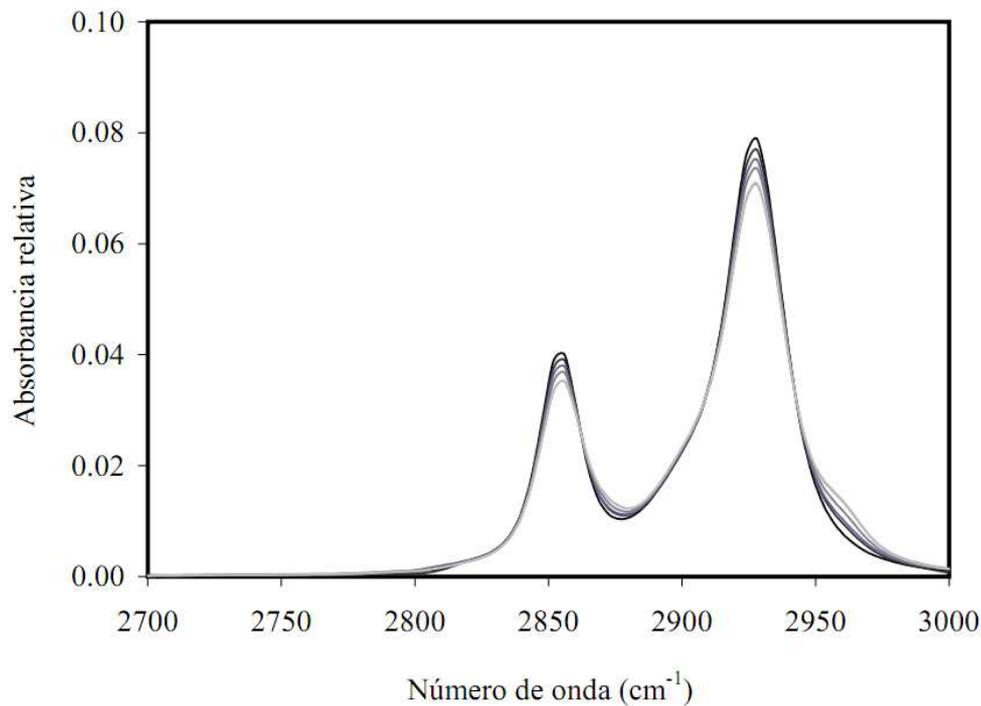
Para comprender las observaciones realizadas mediante el detector IR de filtros, se realizó un estudio mediante GPC-FTIR, técnica que permite adquirir el espectro completo del eluido tras la separación cromatográfica. Para ello, se examinaron los espectros adquiridos en el máximo de los picos cromatográficos. Dado que se analizaron muestras de composición uniforme, dichos espectros se pueden tomar como representativos de la muestra en su conjunto. En las Figuras 7.5 a 7.7, se muestran los espectros normalizados respecto al área, para las series de EB, EH y EO analizados mediante GPC-FTIR.



**Figura 7.5.** Espectros normalizados respecto al área para los copolímeros de EB. Color gris más claro indica mayor contenido en 1-buteno.



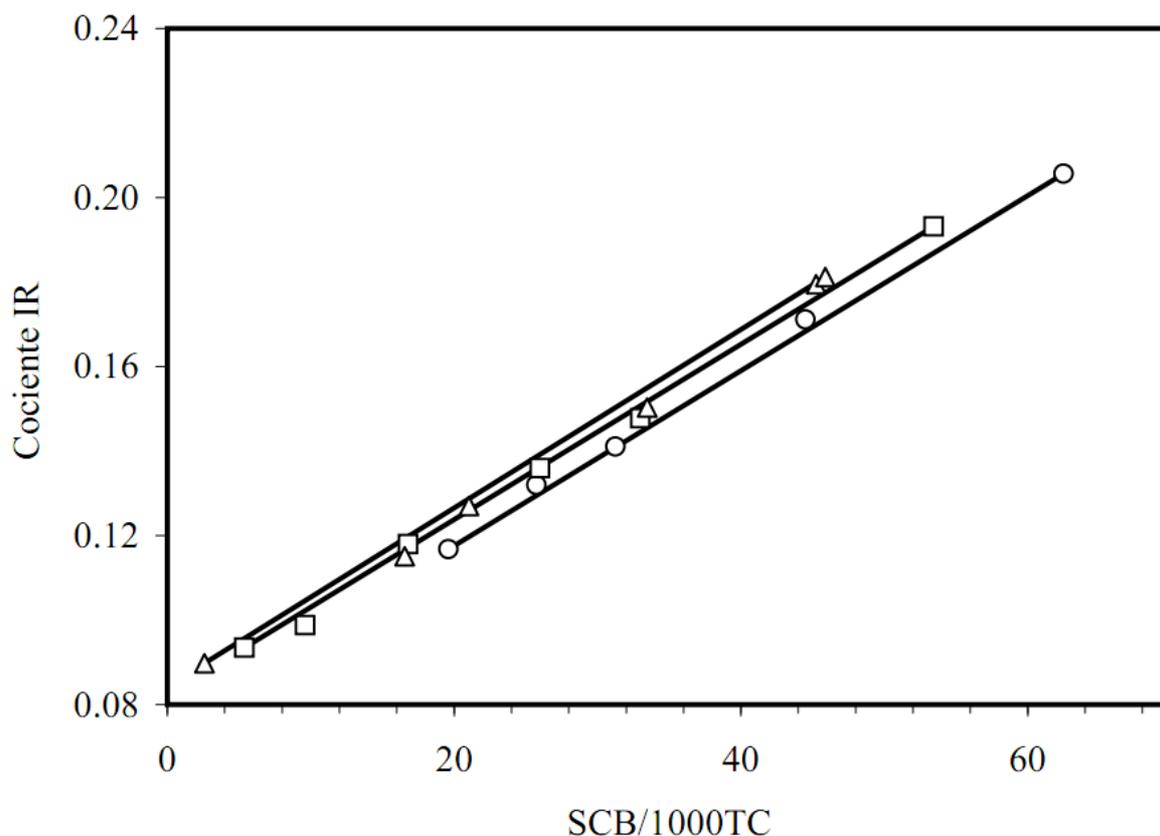
**Figura 7.6.** Espectros normalizados respecto al área para los copolímeros de EH. Color gris más claro indica mayor contenido en 1-hexeno.



**Figura 7.7.** Espectros normalizados respecto al área para los copolímeros de EO. Color gris más claro indica mayor contenido en 1-octeno.

La mayor variación en los espectros con el contenido en comonomero se observa en los máximos de absorción para los grupos metilo y metileno. Puesto que los filtros ópticos utilizados en el detector IR de filtros se centran alrededor de la frecuencia de dichos máximos, el cociente de las alturas de los espectros en esos puntos sería equivalente al cociente de bandas generado por el detector de filtros.

En la Figura 7.8, se muestran rectas de calibrado en las que la señal representada es el cociente de alturas de los espectros medidos mediante detección FTIR (representados en las Figuras 7.5 a 7.7).

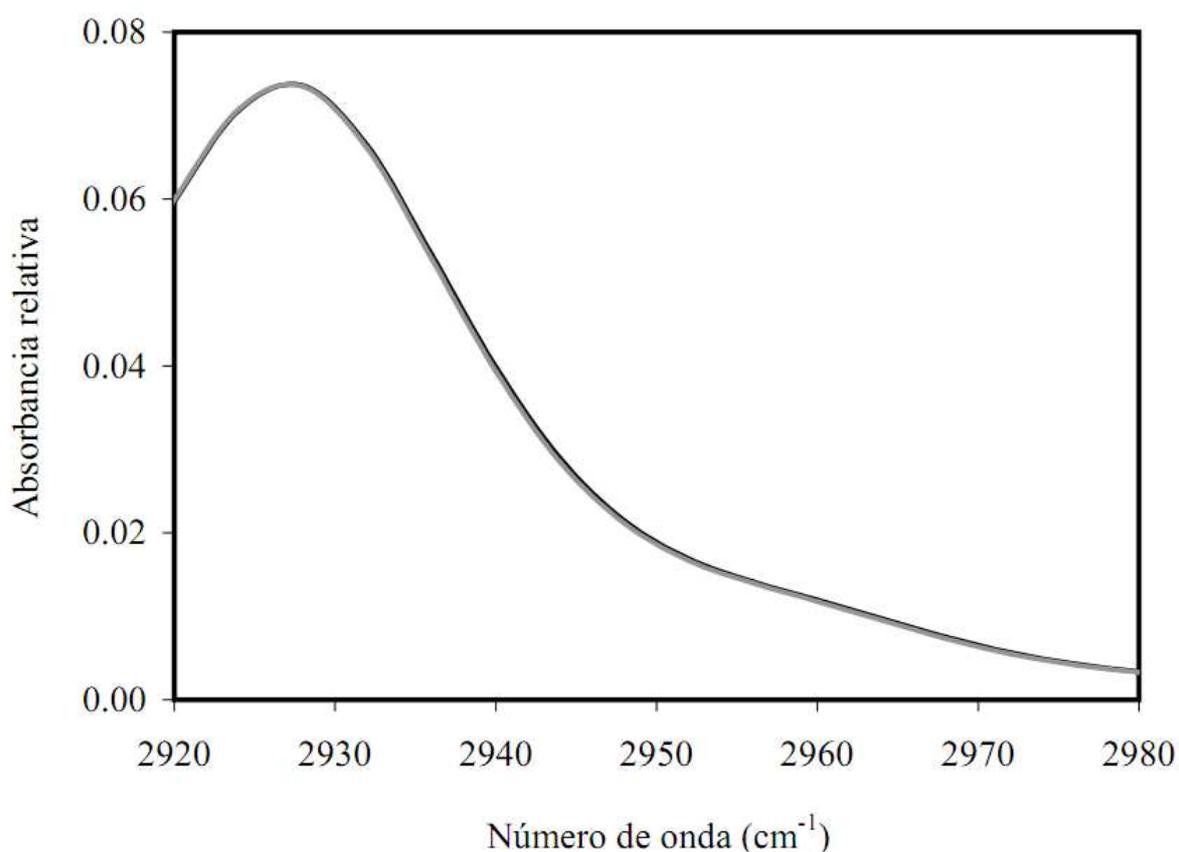


**Figura 7.8.** Rectas de calibrado correspondientes al cociente de alturas de los espectros de absorbancia medidos mediante GPC-FTIR, para copolímeros de EB (○), EH (□) y EO (△).

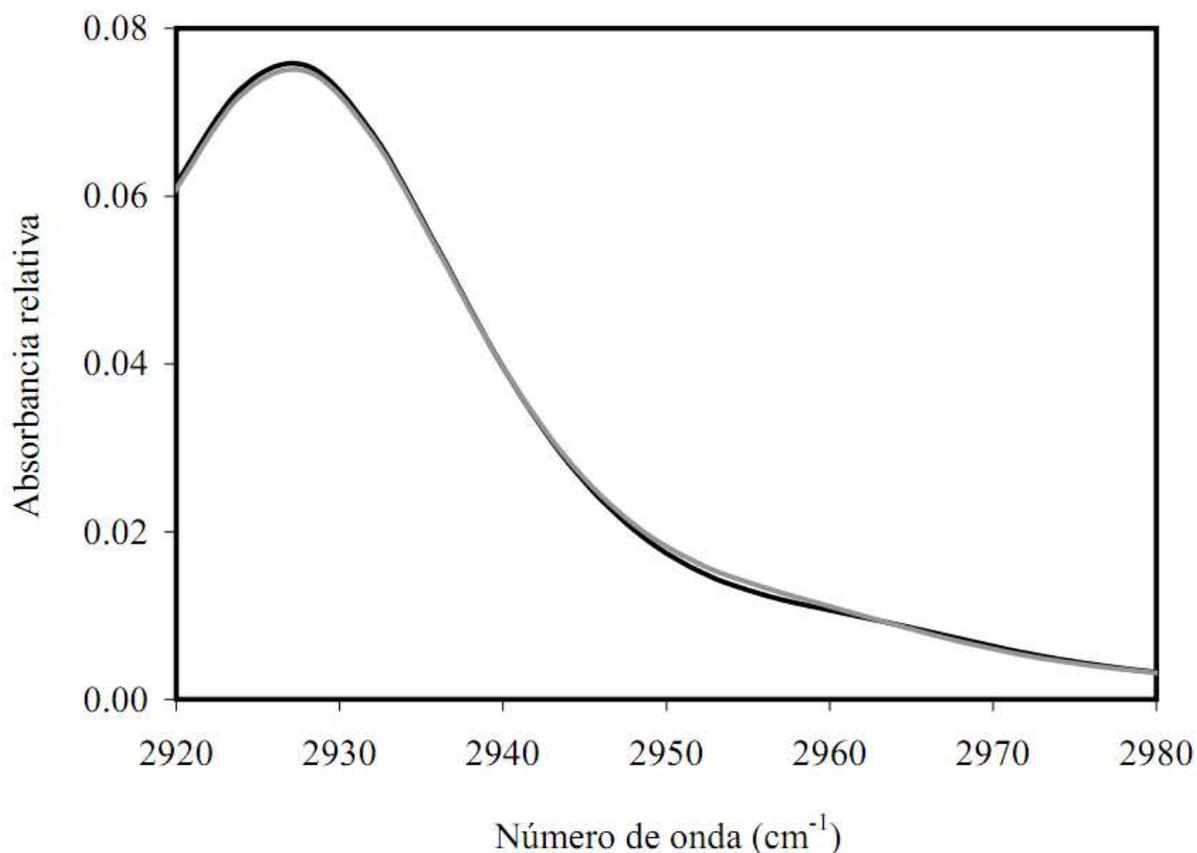
La recta preparada con copolímeros de EB se separa de las de EH y EO. Esta observación es consistente con los resultados obtenidos para el detector IR de filtros, que si bien utiliza una tecnología totalmente distinta, están basados como el detector FTIR, en la medida de la absorción debida a los distintos grupos químicos presentes en los copolímeros.

Para apreciar con más detalle las posibles diferencias entre los espectros de los distintos copolímeros, se seleccionaron pares de patrones con contenido similar en frecuencia de metilo, pero distinto comonomero. Para la comparación de copolímeros de EO y EH, se disponía de las muestras EO-4 y

EH-5, con 33.5 y 33 CH<sub>3</sub>/1000TC, respectivamente. El detalle de sus espectros en el intervalo de longitudes de onda de interés aparece en la Figura 7.9. Los espectros prácticamente se superponen, lo que indicaría que no hay diferencias entre los copolímeros de EO y EH detectables mediante IR. Por lo tanto, aparentemente, los grupos metilos localizados al final de la cadena lateral debida al comonomero presentan idéntico espectro de absorción, cuando se encuentran a una distancia de 4 ó 6 carbonos de la cadena principal. A esta distancia, el efecto de la perturbación en el entorno electrónico resulta ya inapreciable.



**Figura 7.9.** Espectros de absorción normalizados medidos mediante GPC-FTIR para copolímeros de EO (negro) y EH (gris), con nivel similar de SCB/1000TC (33.5 y 33, respectivamente).



**Figura 7.10.** Espectros de absorción normalizados medidos mediante GPC-FTIR para copolímeros de EB (negro) y EH (gris), con nivel similar de SCB/1000TC (25.8 y 26, respectivamente).

Para la comparación de los espectros de copolímeros de EB y de EH, se dispuso de los copolímeros EB-2 y EH-4, ambos con 25 CH<sub>3</sub>/1000TC. Como se observa en la Figura 7.10, en este caso sí hay diferencias entre ambos espectros, si bien son sutiles. A una distancia de sólo dos átomos de carbono de la cadena principal, la absorción IR del grupo metilo al final de la cadena lateral introducida por el buteno, sí resulta perturbada, en contraposición al caso de 1-hexeno y 1-octeno.

Según la comparación presentada en la Figura 7.10, se trataría de un ligero desplazamiento de la longitud de onda, asociado a una pequeña diferencia en la energía de vibración. Estas pequeñas diferencias en la vibración de un cierto tipo de enlace, causadas por otros átomos próximos en la misma molécula están, en general, causados por efectos de masa o electrónicos. Es el mismo fenómeno que explica también las diferencias observadas en la posición de las bandas en los espectros de hexano y octano [17]. Podemos inferir que este efecto sería aún más acusado para el propileno, en el cual los grupos metilo se encuentran adyacentes a la cadena principal, lo cual explicaría las diferencias descritas en el primer apartado de este capítulo.

## 7.5. Conclusiones

En este capítulo, se muestra un estudio de la respuesta del detector IR de filtros a la composición química en copolímeros de poliolefinas. En concreto, se han comprobado las diferencias en dicha respuesta para distintos tipos de copolímeros. Se han comparado copolímeros de base etileno y de base propileno, así como distintos tipos de copolímeros de etileno con  $\alpha$ -olefinas de distinta longitud. La señal básica que proporciona el detector IR de filtros es un cociente de absorbancias, el cual se correlaciona con la frecuencia de grupos metilo en la muestra, expresada como unidades de metilo por cada mil átomos de carbono totales.

Se ha comprobado que la respuesta del detector IR para copolímeros de propileno con comonomero de etileno no es lineal para el intervalo completo de composiciones químicas examinadas, mientras que para los copolímeros de base etileno la respuesta es lineal. Por otro lado, la sensibilidad del cociente de absorbancias a la frecuencia de grupos metilo es sustancialmente distinta para

estos dos tipos de copolímeros, siendo mayor para los copolímeros de base etileno, al menos en el intervalo de hasta 50 CH<sub>3</sub>/1000TC en el que se han podido recoger datos comparativos para ambos tipos de copolímero. Debido a la falta de linealidad en copolímeros de propileno, la sensibilidad se incrementa al aumentar la frecuencia de grupos metilo, hacia el extremo del polipropileno homopolímero.

Se han utilizado series de copolímeros homogéneos de etileno/ $\alpha$ -olefina para estudiar el efecto de la longitud del comonomero en la respuesta del detector IR de filtros. En todos los casos (propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-octadeceno), se obtuvieron rectas de calibrado con altos valores del coeficiente de determinación ( $r^2$ ). Se observó un ligero incremento en el valor de la pendiente de los calibrados siguiendo el orden de longitud de cadena lateral creciente, lo que significaría que existe un incremento en la sensibilidad al alejarse el grupo metilo final de la cadena lateral de la cadena principal de la molécula.

La comparación de los calibrados mediante los valores de la ordenada en el origen y la pendiente, con sus respectivos intervalos de confianza, no resultó suficientemente informativa. Los amplios intervalos de confianza obtenidos en algunos casos ocultaron diferencias entre dichos calibrados que sí resultaron visibles mediante otros criterios, tal como la observación de las rectas de calibrado con sus bandas de confianza, lo que permitió diferenciar la serie de EB de las de EH y EO, coincidiendo estas dos últimas. Así, para el análisis de muestras de EB es necesario utilizar patrones de calibración del mismo tipo, mientras que para muestras de EH o EO, resultaría apropiado un calibrado establecido con patrones de etileno con 1-hexeno u 1-octeno como

comonomero, indistintamente, o incluso combinaciones de ambos tipos de patrones.

El uso de un calibrado establecido con patrones de EB para analizar muestras de EH o viceversa, originó un error sistemático de entre 4 y 5 unidades de SCB/1000TC. Al aplicar un calibrado de EB a la medida de EO, el error sistemático se redujo a 2–3 unidades de SCB/1000TC, mientras que fue posible aplicar a muestras de EO un calibrado de EH sin errores sistemáticos relevantes. La alternativa de utilizar un calibrado con patrones combinados de EB y EH dio lugar a errores sistemáticos de entre 2 y 3 SCB/1000TC, que podrían ser aceptables en algunas aplicaciones de LLDPE.

Los análisis mediante GPC-FTIR confirman diferencias espectrales entre los grupos de copolímeros, que explican las distintas sensibilidades obtenidas con el detector IR de filtros. Asimismo, los calibrados obtenidos como cociente de alturas de espectros medidos mediante GPC-FTIR fueron consistentes con los obtenidos con el detector IR de filtros.

## 7.6. Referencias

- [1] B. Monrabal, *J. Appl. Polym. Sci.* 52 (1994) 491.
- [2] B. Monrabal, en: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), Wiley, Nueva York, 2000, págs. 8074–8094.
- [3] L. Wild, T. Ryle, D. Knobloch, I.R. Peat, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 441.
- [4] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, N. Mayo, L. Romero, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 71.
- [5] T. Macko, R. Brüll, R.G. Alamo, Y. Thomann, V. Grumel, *Polymer* 50 (2009) 5443
- [6] Ch.C. Tso, P.J. DesLauriers, *Polymer* 45 (2004) 2657.
- [7] M. Vadlamudi, G. Subramanian, S. Shanbhag, R.G. Alamo, M. VarmaNair, D.M. Fiscus, G.M. Brown, C. Lu, C.J. Ruff, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 1.
- [8] J. Montesinos, R. Tarín, A. Ortín, B. Monrabal, 1st International Conference on Polyolefins Characterization, Houston, 2006.
- [9] A. Ortín, B. Monrabal, J. Montesinos, M.P. del Hierro, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 65.
- [10] P.J. DesLauriers, D.C. Rohlffing, E.T. Hsieh, *Polymer* 43 (2002) 159.
- [11] A. Ortín, E. López, B. Monrabal, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque, *J. Chromatogr. A* 1257 (2012) 66.
- [12] A. Ortín, J. Montesinos, E. López, P. del Hierro, B. Monrabal, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque, *Macromol. Symp.* 330 (2013) 63.
- [13] E. Cossoul, L. Baverel, E. Martigny, T. Macko, C. Boisson, O. Boyron, *Macromol. Symp.* 330 (2013) 42.
- [14] L. Romero, A. Ortín, B. Monrabal, J.R. Torres Lapasió, M.C. García Álvarez-Coque, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 157.

- [15] I. Suárez, M.J. Caballero, B. Coto, *Polymer Eng. Sci.* 51 (2011) 317.
- [16] Comunicación privada con usuario de GPC-IR en la industria.
- [17] B.C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach*, CRC Press, Boca Raton FL., 1999.

## **CAPÍTULO 8**

**CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL CON TRIPLE  
DETECCIÓN INCLUYENDO IR, PARA EL ESTUDIO DE LA  
MICROESTRUCTURA DE POLIOLEFINAS**



## 8.1. Resumen

En este capítulo, se presentan nuevos métodos para el estudio de la microestructura en poliolefinas por cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando la configuración de triple detección clásica (concentración, viscosidad y dispersión de luz), cuando el detector de concentración es un detector IR de filtros. Se discuten las ventajas y sinergias obtenidas cuando el detector de concentración de dicha configuración es un detector IR de filtros, en lugar del habitual detector de índice de refracción diferencial. La potencia del detector IR viene determinada por el hecho de tratarse de un detector multicanal, lo cual permite obtener información adicional sobre la muestra al mismo tiempo que se mide su concentración.

En el primer caso estudiado, que trata la determinación de la composición de mezclas de polietileno y polipropileno, se ilustra cómo la combinación de ambos esquemas de detección (GPC con triple detección y GPC-IR) permiten cuantificar variaciones en la composición química de dichas mezclas a lo largo de la distribución de masas moleculares (MMD), mediante principios totalmente independientes, incrementando la confianza en los resultados obtenidos. Los métodos propuestos son de aplicación general a cualquier tipo de copolímeros de poliolefinas, permitiendo asimismo el análisis de la frecuencia de ramificaciones de cadena corta (*short chain branching*, SCB), en función de la masa molecular.

A continuación se aborda el problema de la detección de ramificaciones de cadena larga (*long chain branching*, LCB) mediante el uso de los gráficos de Mark-Houwink y de conformación, de acuerdo a la teoría elaborada por Zimm y Stockmayer. Se discute la precisión y exactitud de ambos métodos, y se

propone un nuevo método para corregir el efecto de la presencia de SCB, utilizando la información adicional aportada por el detector IR de filtros.

Finalmente, se describe un nuevo método para la cuantificación de LCB, el denominado índice *gpcBR*, mucho más robusto y preciso que otros índices usualmente utilizados. También se utiliza el detector IR de filtros para mejorar la exactitud en el índice *gpcBR* mediante la compensación de la interferencia debida a la SCB, que resulta ser pequeña en este índice.

## 8.2. Introducción

Las poliolefinas son los polímeros de mayor volumen industrial a nivel mundial, utilizadas para fabricar un gran número de productos comerciales que tocan casi todos los aspectos de la vida diaria, tales como piezas de automóviles, tuberías, films para empaquetado, botellas, pañales y otros elementos domésticos. El grupo de las poliolefinas incluye polietileno de alta y de baja densidad (HDPE, LDPE), polipropileno (PP), goma de etileno-propileno (EP), y copolímeros lineales de baja densidad de polietileno (LLDPE) con  $\alpha$ -olefinas (propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno).

Aunque son químicamente simples, constituidos únicamente por átomos de carbono e hidrógeno, las poliolefinas obtienen su amplio espectro de propiedades de uso final debido a su estructura semicristalina. La capacidad de incorporar comonomeros en el polietileno (PE), para crear ramificaciones de cadena corta (SCB), hace posible el control de la cristalinidad del polímero y la morfología de la estructura cristalina. De ese modo, se controla la rigidez y flexibilidad de los productos de poliolefina, amén de otras muchas propiedades

físicas y ópticas. El factor de control depende también de las variaciones de la SCB a lo largo de la distribución de masas moleculares (MMD).

En disoluciones diluidas, al incrementarse la SCB de la cadena principal, se produce una reducción en el volumen ocupado por las moléculas para una determinada masa molecular: según más átomos de carbono se localizan en las cadenas laterales, se acorta la cadena principal, ya que el número total de carbonos se conserva. Como el número de átomos en la cadena principal es lo que determina la longitud total de la molécula, el volumen total en disolución disminuye. Es importante notar que esta disminución del volumen total ocupado viene acompañado por una mayor compactación, o densidad de ocupación del espacio, ya que los grupos laterales, o SCB, quedan dentro del volumen molecular total, llenando los espacios internos. Estos cambios estructurales se pueden estudiar mediante cromatografía de permeación en gel (*gel permeation chromatography*, GPC) a alta temperatura, equipada con detectores de concentración, viscosidad y dispersión de luz (*light scattering*, LS), en la configuración comúnmente denominada GPC-triple detector [1,2].

En general, el detector de concentración utilizado en estas aplicaciones ha sido un detector de índice de refracción diferencial pero, como se presenta en este capítulo, el detector IR presenta ventajas importantes sobre aquél. En primer lugar, proporciona una señal muy limpia, con alta sensibilidad y libre de derivas. En segundo lugar, siendo un detector multicanal, permite la detección simultánea de la composición química de las poliolefinas. Esto supone unas sinergias importantes, ya que a la información proporcionada por la combinación de triple detección, en cuanto a la arquitectura molecular de las poliolefinas, se añade la información de la composición química, valiosa en sí misma, y que permite también mejorar y entender mejor aquélla.

El instrumento de GPC a alta temperatura (*high temperature*, HT) acoplado a detección IR (HT-GPC-IR) se utiliza para analizar las variaciones en la composición química promedio a lo largo de la MMD, en copolímeros de poliolefinas [3]. Así, tanto GPC con triple detección como GPC-IR pueden ser utilizados para analizar la dependencia del contenido en SCB con la masa molecular, como se ilustra en la primera parte de este capítulo mediante el análisis de homopolímeros de PE y PP, y de sus mezclas. La combinación de múltiples detectores, y de diversos métodos de tratamiento de la información que proporcionan, permite obtener una visión más completa y fiable de la microestructura de las poliolefinas mediante GPC. Se comparan los resultados experimentales de las mezclas con estimaciones calculadas a partir del análisis de sus componentes. Dichos cálculos se realizan a partir de los cromatogramas obtenidos por todos los detectores para homopolímeros de PE y PP, que se suman manteniendo las mismas proporciones utilizadas en peso para preparar las mezclas. A continuación, se procesan los cromatogramas sintéticos así obtenidos, y los resultados se comparan con los de los cromatogramas reales de las mezclas [4].

En la segunda parte de este capítulo, se aborda el problema de la estimación de la cantidad de ramificaciones de cadena larga (LCB) en muestras de PE. Es un tema de gran interés industrial, puesto que este tipo de ramificaciones influye en la procesabilidad del producto, reduciendo su viscosidad en el fundido y facilitando, por ejemplo, la inyección del material en moldes para la fabricación de piezas.

Según se ha comentado, la microestructura de los polímeros afecta a la relación que existe entre el volumen que ocupan las moléculas en disolución y su masa molecular. En presencia de un buen disolvente, las moléculas

puramente lineales adoptan conformaciones tipo ovillo bastante extendido, con lo que su volumen se incrementa al incrementarse su masa molecular (esto es, el número de unidades de repetición), a un ritmo similar al que lo harían esferas huecas. En cambio, las moléculas con ramificaciones adoptan estructuras mucho más compactas, más parecidas a esferas sólidas, y por lo tanto, su volumen aumenta en menor medida al incrementarse la masa molecular.

Las tendencias de variación del tamaño en disolución de las moléculas con el incremento en la masa molecular se estudian mediante GPC con triple detección, ya que se aprovecha la separación por masas moleculares proporcionada por las columnas de GPC, unida a la detección de dicha masa molecular mediante LS, así como parámetros relacionados con el tamaño molecular como son la viscosidad intrínseca (IV), medida por el viscosímetro, y el radio de giro (Rg), estimado a partir de la variación angular de la dispersión de luz, medida por el detector LS de múltiples ángulos (*multiple angle light scattering*, MALS).

Aunque existe una teoría desarrollada para la cuantificación de LCB a partir de las medidas que se pueden obtener mediante un equipo de GPC equipado con triple detector [4], en la práctica, el problema es sumamente complejo y, desgraciadamente, sólo se obtienen índices que indican la presencia y abundancia relativa de LCB [5]. Para empezar, la longitud de las distintas LCB no es constante en todas ellas y no está clara la contribución de dicha longitud o del número total de LCB en el valor de los índices obtenidos. Por otro lado, las medidas experimentales no están exentas de error ya que, por ejemplo, la separación por GPC da lugar a fracciones que contienen diversidad de tipos de moléculas con distinta masa molecular y estructura, en el análisis de muestras ramificadas heterogéneas.

En el caso de las poliolefinas, los elementos microestructurales que influyen sobre sus propiedades, y que estudiamos en este capítulo, son las ramificaciones de la cadena principal. Éstas pueden ser de unos pocos átomos de carbono (SCB), o bien de longitud considerable respecto al tamaño molecular (LCB). En LDPE, debido a su síntesis “desordenada” existen ramificaciones muy variadas, mientras que en LLDPE existe fundamentalmente SCB de longitud uniforme, a causa del comonomero incorporado, aunque también puede encontrarse LCB. Ambos tipos de ramificación afectan al tamaño molecular, por lo que la detección de LCB en presencia de SCB es complicada, siendo necesario realizar correcciones [6].

En este capítulo, se propone el uso del detector IR de filtros para medir SCB, con el fin de deducir su efecto en la estimación de LCB realizada mediante la combinación de triple detector. Se describe, en primer lugar, el método basado en la comparación de los gráficos de Mark-Houwink y de conformación de muestras ramificadas frente a los de muestras lineales que se utilizan como referencia. A continuación, se presenta un índice de desarrollo relativamente reciente, al que se ha denominado *gpcBR* [7], que busca incrementar la precisión y consistencia en las estimaciones.

### **8.3. Parte experimental**

#### ***8.3.1. Materiales de referencia, muestras y disolventes***

Para el estudio del método de triple detección utilizado en la determinación de SCB en función de la MMD, se utilizaron los materiales de referencia SRM1475, 1482, 1483 y 1484 (National Institute of Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, EEUU) y un polipropileno isotáctico homopolímero con

MMD ancha, de origen industrial. También se prepararon mezclas de los mismos.

En el estudio de la estimación de LCB, se utilizaron muestras de polietileno de alta densidad (lineal) y baja densidad (ramificado) obtenidas de la industria, además de una serie de copolímeros de poli(etileno-*co*-1-octeno) seleccionados de un kit de calibración de Polymer Char (Paterna, Valencia).

Como fase móvil para los análisis, se utilizó 1,2,4-triclorobenceno (TCB) con una pureza superior al 99% (Acros Organics, Geel, Bélgica), que se aditivó con 300 µg/mL de butil-hidroxitolueno (BHT) (Scharlab, Sentmenat, España).

### ***8.3.2. Instrumentación, condiciones de trabajo y procedimiento***

Los análisis fueron realizados en un instrumento de HT-GPC, modelo GPC-IR (Polymer Char), utilizando condiciones experimentales típicas para poliolefinas: tres columnas acopladas con un tamaño de partícula de 13 µm tipo PLgel Olexis (Agilent, Waldbronn, Alemania), termostalizadas a 150°C, un bucle de inyección de 200 µL y caudal de 1.0 mL/min. Las muestras se disolvieron en el propio instrumento con agitación suave a 160°C, durante una hora, y se filtraron antes de la inyección, automáticamente, mediante el sistema de filtro integrado (de 10 µm de tamaño de poro). Se disolvió una cantidad de muestra representativa de 16 mg en 8 mL de disolvente tomado desde el contenedor de fase móvil. El cromatógrafo estaba equipado con un detector IR de filtros de múltiples bandas (modelo IR5-MCT, Polymer Char) integrado, que contiene un sensor de mercurio-cadmio-teluro (MCT) refrigerado termoeléctricamente, optimizado para el intervalo espectral de la aplicación.

La absorbancia IR de CH total (utilizada como señal de concentración) se obtuvo con un filtro amplio centrado a aproximadamente  $2900\text{ cm}^{-1}$ , que recoge la absorbancia debida a todos los enlaces C–H en las moléculas de poliolefinas. El calibrado se realizó con el estándar de PE SRM1475. El detector IR5-MCT incluye, además, dos filtros de banda estrecha sintonizados a las regiones de absorción asignadas a los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ . Además, está equipado con una celda sometida a calefacción, de  $13\ \mu\text{L}$  de volumen interno.

La configuración de triple detector para el GPC se completa con un detector de viscosidad con cuatro capilares, integrado con el instrumento en línea, y un fotómetro MALS HELEOS 8+ (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, EE.UU.), que se utilizó para determinar la MMD absoluta y las masas moleculares promedio. Para la normalización de los fotodiodos MALS, se utilizó un poliestireno lineal estándar de  $30\ \text{Kg/mol}$  con baja polidispersidad ( $M_w/M_n = 1.02$ ), siendo  $M_w$  y  $M_n$  la masa molecular promedio en peso y en número. Para obtener la constante de calibración para el detector MALS, se hizo uso, también, del estándar de PE SRM1475.

**Tabla 8.1.** Descripción de las muestras utilizadas en el estudio de la medida de la composición química mediante GPC con triple detector.

Muestra	$M_w$ (Kg/mol)	$M_n$ (Kg/mol)	$M_w/M_n$	IV (dL/g)
PP homopolímero	530	141	3.75	2.44
PE homopolímero	51.9	20.6	2.52	1.01
Mezcla al 50%	313	30.3	10.35	1.81

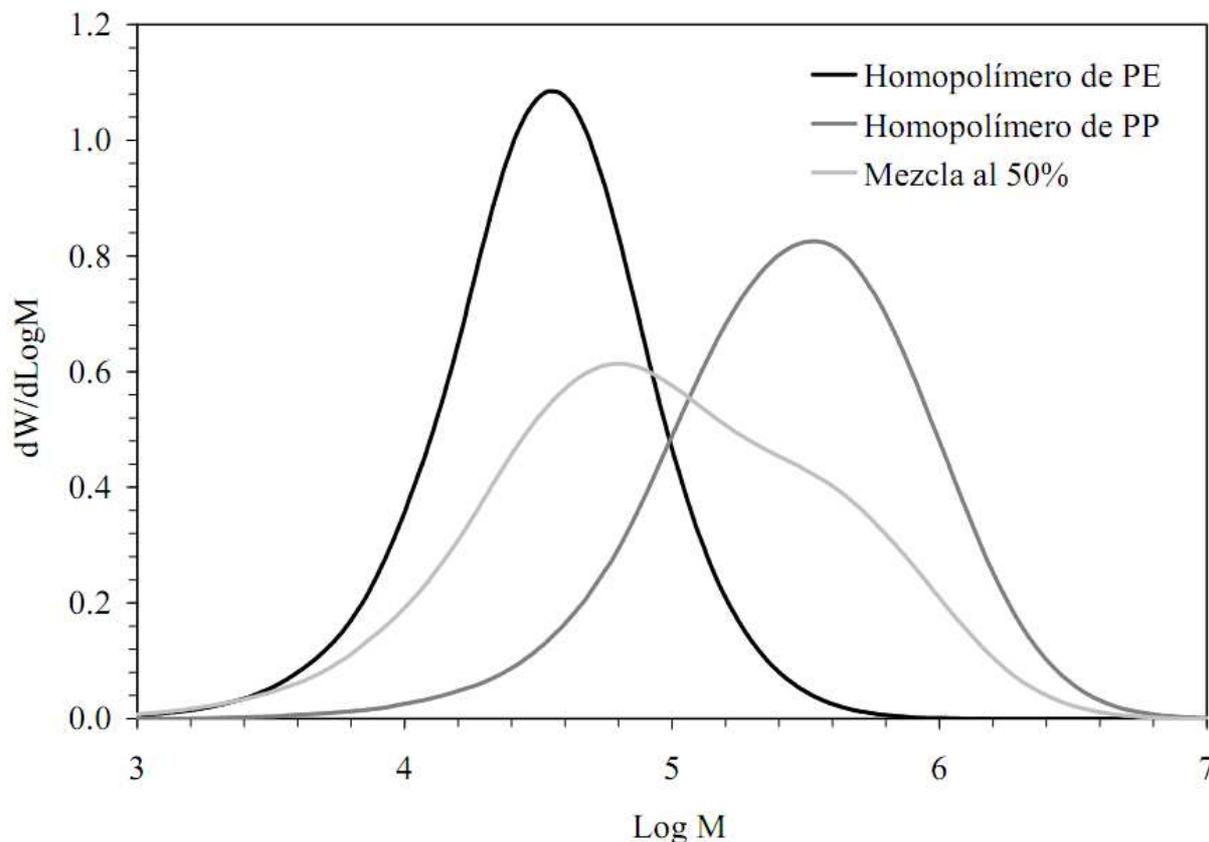
## **8.4. Resultados y discusión**

### ***8.4.1. Determinación de la composición química utilizando detección IR y triple detección***

Las muestras descritas en la Tabla 8.1 se analizaron con el equipo de GPC equipado con detectores IR de múltiple banda, viscosímetro y MALS. La composición química de la mezcla se obtuvo mediante IR y también mediante la construcción de gráficos de Mark-Houwink, que representan la viscosidad intrínseca frente a la masa molecular absoluta en doble escala logarítmica. Se realizó, además, una estimación de la composición química de la mezcla a partir de la combinación de las medidas de los componentes de una mezcla binaria de PE y PP. La comparación de los gráficos de composición medida y estimada permitieron comprobar la validez de los métodos utilizados.

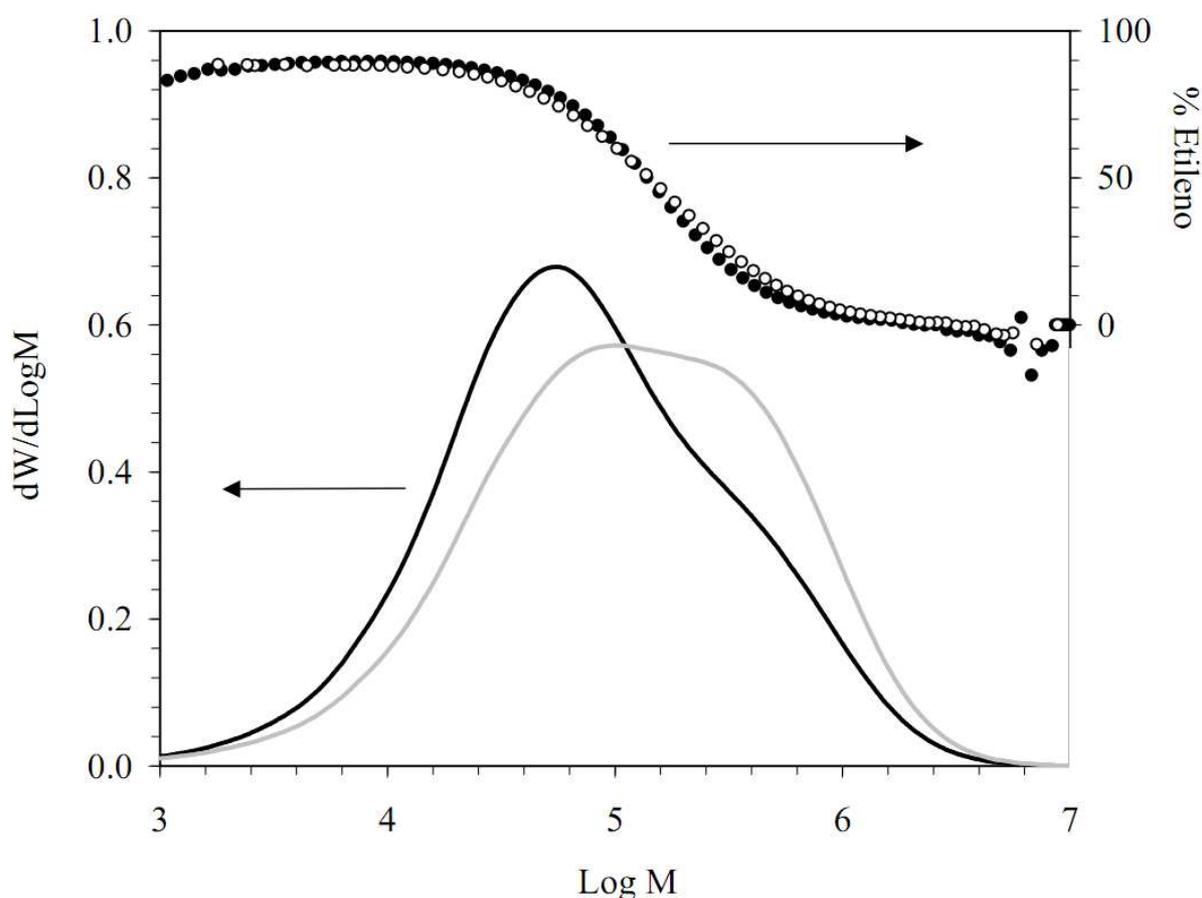
#### ***a) Medida de la distribución de la composición química mediante GPC-IR***

La MMD absoluta obtenida mediante el detector MALS acoplado a GPC para los homopolímeros de PP y de PE, y para su mezcla al 50% en peso, se presenta en la Figura 8.1. Para medir la concentración a lo largo de la curva de elución GPC, se utilizó la señal de absorbancia total de CH obtenida mediante el detector IR.



**Figura 8.1.** Distribución de masas moleculares para los homopolímeros de PP y de PE, y para su mezcla.

Para el estudio de las variaciones en composición química, a lo largo de la MMD, se utilizó la combinación de los cromatogramas de absorbancia de metilos y de metilenos proporcionados, simultáneamente a la concentración total de CH, por el detector IR de filtros multibanda. Ambos cromatogramas para la mezcla de PP y PE al 50% pueden verse en la Figura 8.2, en función de la masa molecular determinada por MALS. El componente de PP posee mayor masa molecular y provoca una mayor respuesta relativa del canal de metilos en el intervalo de masa molecular más alta, como se aprecia en la figura a través de las diferencias entre ambos cromatogramas.



**Figura 8.2.** Cromatogramas de absorbancia IR de metilos (gris) y de metilenos (negro) para la mezcla de PP y PE al 50% en peso. Se muestra también el porcentaje de etileno en la mezcla, medido (●) mediante el detector IR, y estimado (○) por combinación de los cromatogramas de los homopolímeros (ver texto para más detalles).

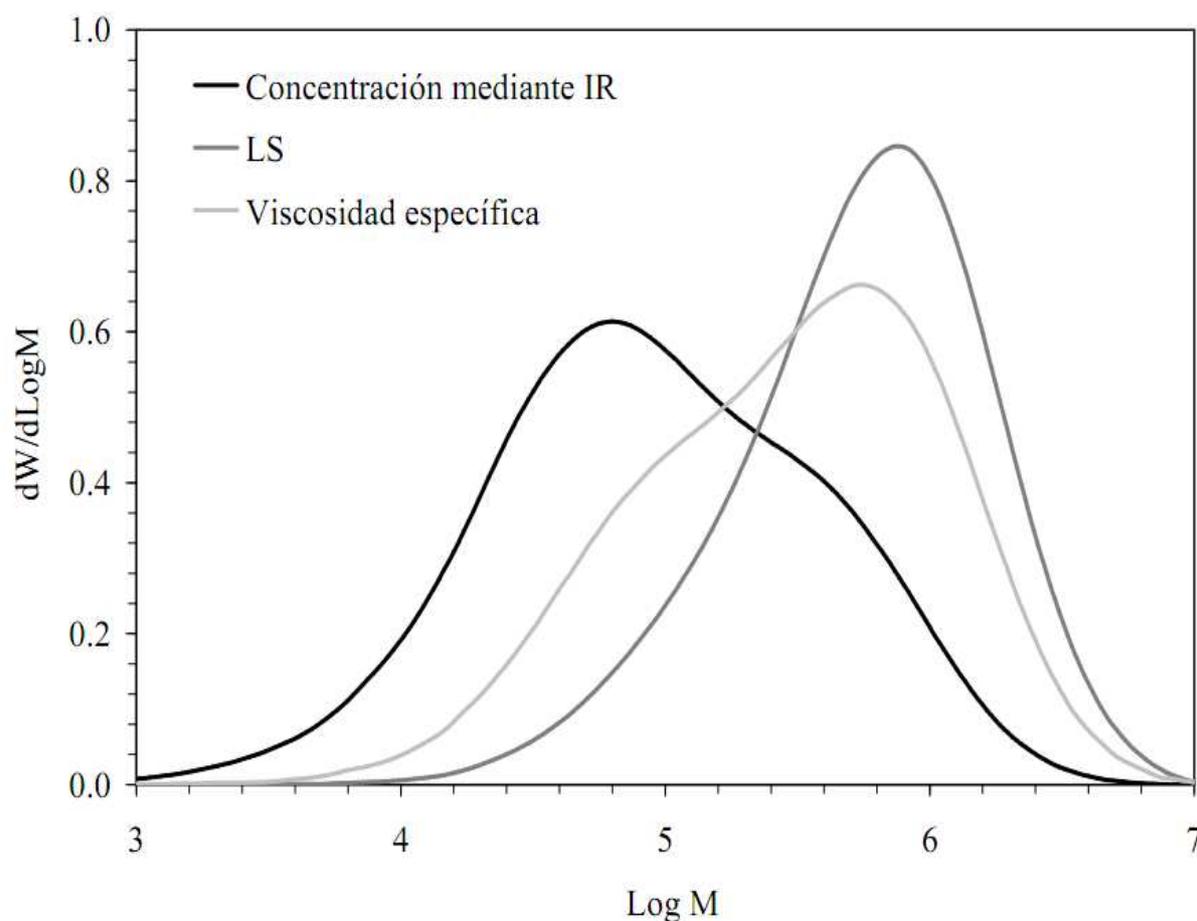
A partir del cociente de ambas medidas de absorbancia, realizado punto a punto a lo largo del eje de volumen de elución, y haciendo uso de una curva de calibrado apropiada, se obtiene el porcentaje de etileno en la mezcla para cada valor de masa molecular. Los datos de porcentaje de etileno (medidos por IR) se presentan también en la Figura 8.2.

La tendencia de cambio del porcentaje de etileno puede ser predicha *a priori* a partir de la suma ponderada de las curvas de elución de GPC de los PP y PE originales, tal como aparece en la Figura 8.2. El buen acuerdo entre esta predicción, y los valores medidos por IR, dan validez a este método de detección.

***b) Medida de la distribución de la composición química mediante GPC con triple detección***

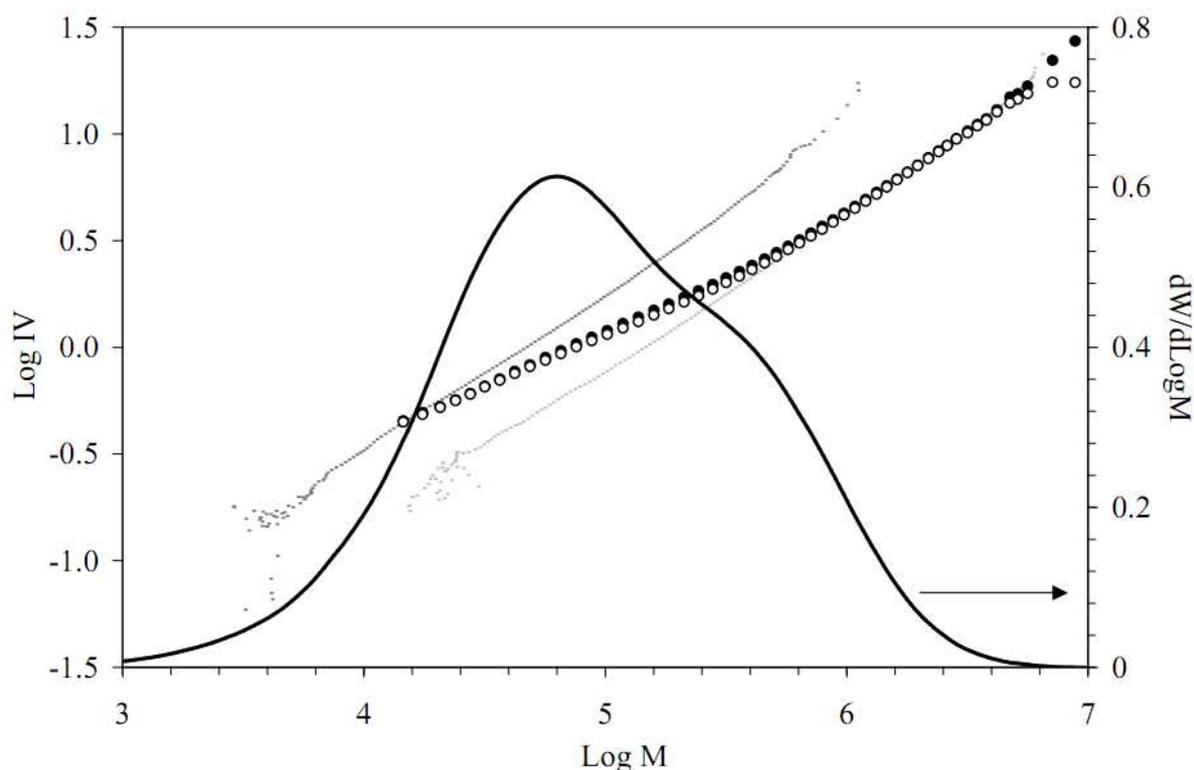
En GPC con triple detección, el cociente de la señal del detector de LS sobre la señal de concentración, para cada volumen de elución de GPC, proporciona una medida de la masa molecular promedio ( $M_w$ ). Del mismo modo, el cociente de la señal del viscosímetro sobre la concentración de la muestra proporciona la viscosidad intrínseca del polímero (IV). La representación gráfica del logaritmo de IV frente al logaritmo de  $M_w$  obtenido mediante LS se denomina gráfico de Mark-Houwink, y es una herramienta utilizada con frecuencia para revelar ramificaciones y estructuras conformacionales en polímeros.

Ambos detectores, LS y viscosímetro, responden en mayor medida a polímeros de masa molecular más alta, y aún más el LS para moléculas con estructura ramificada. Ésta es la razón por la que las curvas de la mezcla obtenidas mediante estos detectores aparecen más deformadas hacia la región de mayor masa molecular que la curva de concentración obtenida mediante IR, tal como se aprecia en la Figura 8.3, siendo la curva de LS la que presenta este efecto en mayor medida.



**Figura 8.3.** Curvas obtenidas mediante GPC con triple detector, normalizadas respecto al área, para la mezcla de prueba.

Los gráficos de Mark-Houwink, correspondientes a las tres muestras descritas en la Tabla 8.1, se muestran en la Figura 8.4. Se observa que la curva correspondiente al homopolímero de PP se desplaza hacia valores más altos de masa molecular, que la correspondiente al homopolímero de PE. Este efecto se debe a que el grupo metilo adicional, en la cadena principal del PP, origina una mayor masa molecular y menor IV, considerando un determinado volumen ocupado por la molécula en disolución. Cabe recordar aquí que la IV, que se mide usualmente en unidades de  $\text{dL/g}$ , inversas a la densidad, es mayor cuanto más extendida es la molécula, y menor cuanto más compacta.



**Figura 8.4.** Gráfico de Mark-Houwink para los homopolímeros de PP (puntos gris claro) y de PE (puntos gris oscuro), superpuestos al gráfico correspondiente a la mezcla: datos experimentales (●) y estimados por cálculo (○). Se muestra también la MMD de la mezcla (línea sólida negra)

Se puede observar cómo la curva correspondiente a la mezcla sigue una tendencia de transición desde la línea de PE a la de PP, según se incrementa la masa molecular. Los datos experimentales presentan un alto grado de coincidencia con los predichos. Por lo tanto, se demuestra que el método GPC con triple detector es útil para estudiar las variaciones en la composición química en mezclas de poliolefinas, siendo de esperar que sea también válido para el análisis de copolímeros.

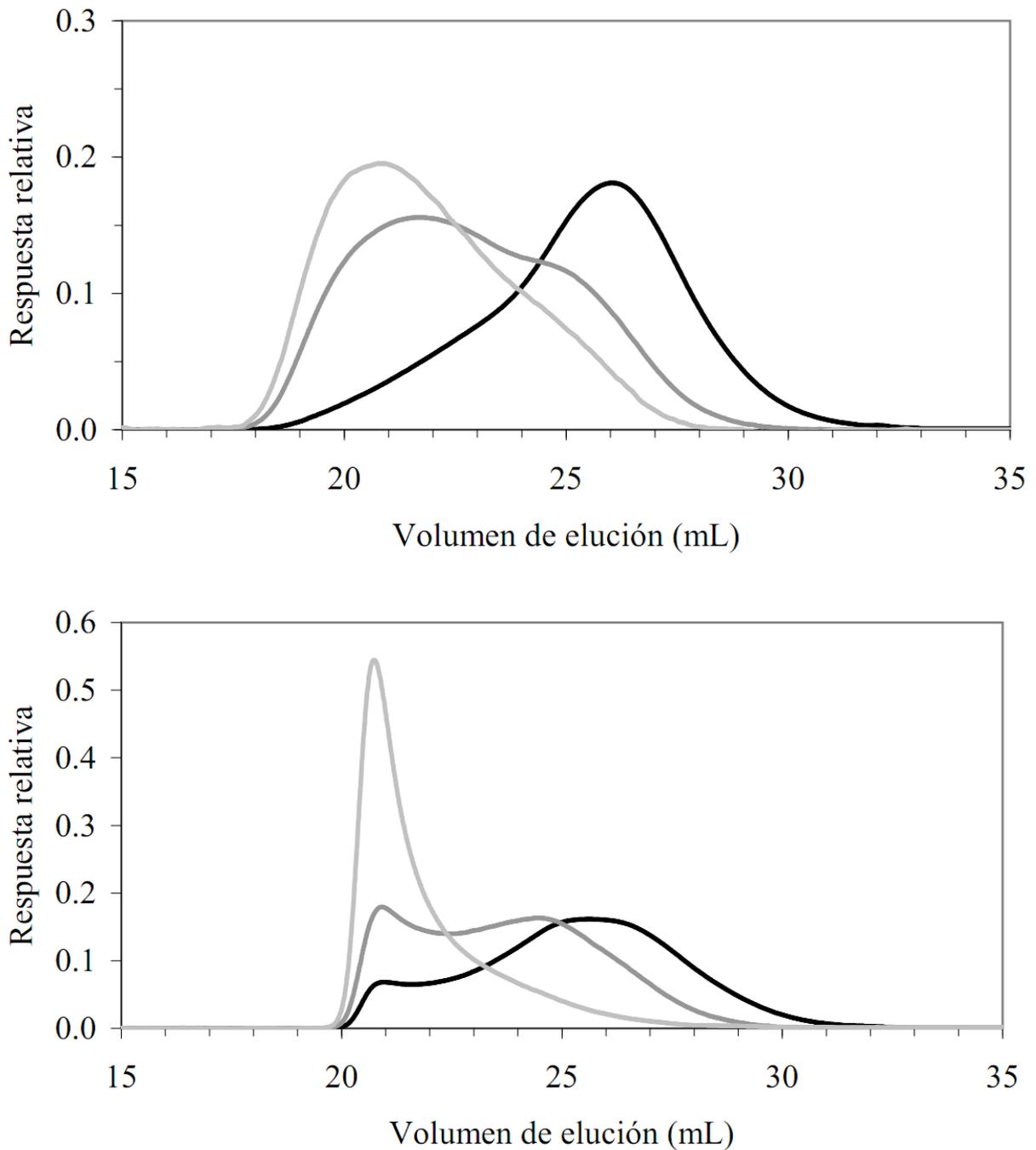
#### **8.4.2. Determinación de LCB mediante el uso de GPC con triple detección incluyendo IR**

Se analizaron dos muestras de polietileno procedentes de la industria, una de ellas del tipo polietileno de alta densidad (HDPE) con una estructura totalmente lineal, y la otra de baja densidad (LDPE), que presentaba una estructura con ramificaciones de cadena larga (LCB) junto con ramificaciones de cadena corta (SCB). Se utilizaron las medidas proporcionadas por el detector LS y el viscosímetro para obtener índices sobre el contenido de LCB, y la información del detector IR para aplicar una corrección del efecto de SCB.

Se presentan, en primer lugar, los resultados obtenidos a partir de los gráficos de Mark-Houwink y de conformación, y a continuación, se describe el índice de ramificaciones *gpcBR*, estimado mediante GPC con triple detección. Se ilustra su uso aplicándolo a los mismos análisis.

##### **a) Gráficos de Mark-Houwink y de conformación**

En la Figura 8.5, se presentan los cromatogramas de concentración, obtenidos mediante el canal de CH total del detector IR, el viscosímetro y uno de los canales del MALS (ángulo 24.2°).



**Figura 8.5.** Cromatogramas obtenidos con los detectores de concentración (negro), viscosidad (gris oscuro) y LS (gris claro), para las muestras de HDPE (arriba) y LDPE (abajo).

Para la muestra lineal (Figura 8.5a), se aprecia cómo la respuesta del viscosímetro, y del MALS son más intensas para volúmenes de retención bajos, que corresponden a valores de masa molecular más elevada, siendo el efecto más acusado para el MALS. Sin embargo, la diferencia entre los cromatogramas obtenidos con estos dos detectores sensibles a la masa molecular no es muy grande, lo que es debido a que la viscosidad en el caso de muestras lineales es proporcional a la masa molecular elevada a un exponente con un valor aproximado de 0.7 (denominado coeficiente  $\alpha$  de Mark-Houwink), y esa relación se refleja en la respuesta del viscosímetro (proporcional a la viscosidad) y MALS (proporcional a la masa molecular).

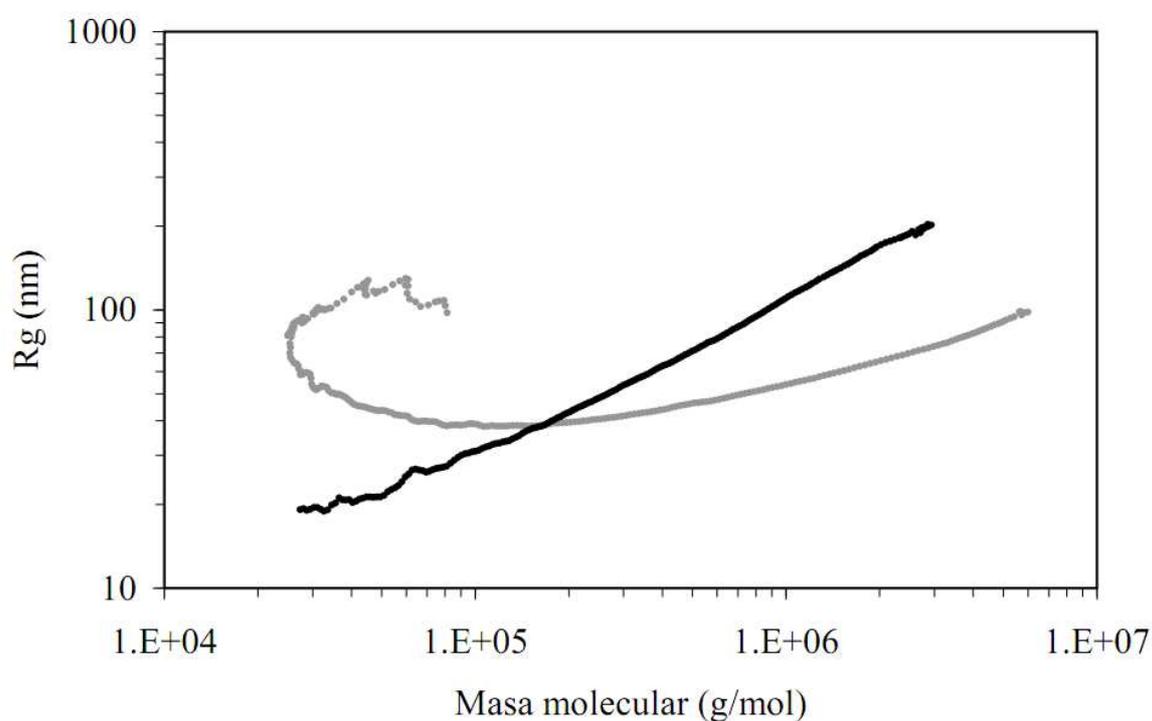
En cambio, en el caso de la muestra de LDPE (Figura 8.5b), la señal proporcionada por el detector MALS al inicio del cromatograma es mucho más elevada que la del viscosímetro. La explicación se halla en el hecho de que las moléculas que eluyen en esa región presentan una estructura mucho más compacta, con una masa molecular muy alta confinada en un menor volumen. Estas estructuras compactas son típicas de moléculas con LCB. Así, una combinación de cromatogramas del tipo de los presentados en dicha figura, con una señal de MALS mucho mayor que la obtenida mediante el viscosímetro, es un indicio de la presencia de LCB.

El denominado “gráfico de conformación”, se construye a partir de las señales generadas por el detector MALS, y permite discriminar más claramente muestras lineales y ramificadas. Este gráfico consiste en la representación en escala doble logarítmica del radio de giro ( $R_g$ ) frente a la masa molecular, que se ajusta normalmente a una ley exponencial del tipo:

$$R_g = A \cdot M^B \quad (8.1)$$

En el caso de las muestras lineales, el gráfico de conformación es una línea recta con pendiente próxima a 0.58, mientras que para muestras ramificadas la pendiente es inferior. Por lo tanto, la evaluación de esta pendiente (exponente B en la Ecuación (8.1)), se utiliza para determinar si una determinada muestra es lineal o ramificada.

En la Figura 8.6, se muestran gráficos de conformación para las muestras de HDPE y LDPE evaluadas que, efectivamente, presentan el comportamiento esperado, al menos para masas moleculares superiores a 200.000 g/mol. Sin embargo, en la zona de masa molecular más baja, la gráfica para el LDPE muestra una curvatura anómala, debida a la elución retrasada de moléculas de alta masa molecular y ramificadas, que según su tamaño deberían eluir antes, pero quedan atrapadas en la columna debido a su elevada ramificación [9,10].



**Figura 8.6.** Gráfico de conformación para las muestras de HDPE lineal (negro) y LDPE ramificada (gris).

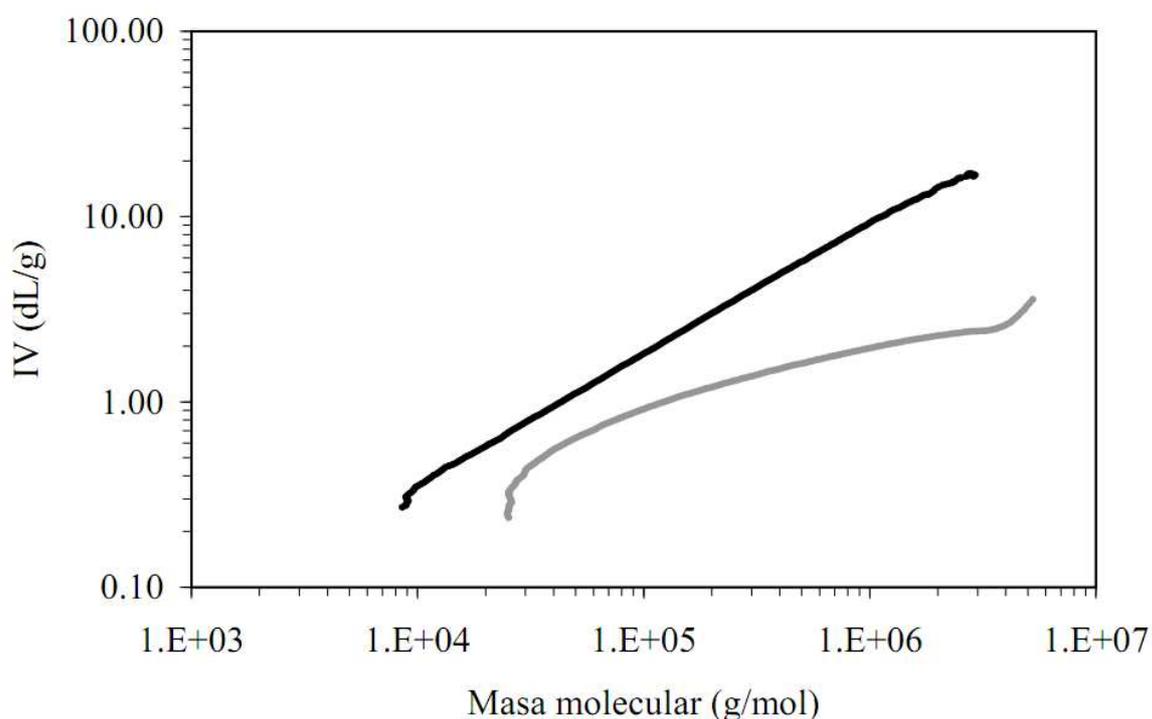
Al construir y presentar gráficos de conformación como los de la Figura 8.6, los datos experimentales de  $R_g$  y masa molecular deben truncarse allí donde dejen de ser fiables. En general, esta tarea la realiza el analista, que recorta el gráfico donde los puntos empiezan a mostrar mucha dispersión, tanto en el extremo de masa molecular muy elevada, como en el extremo de valores muy bajos. La gran dispersión de los valores en esas zonas se debe a que las medidas se realizan en los extremos de los cromatogramas, donde las señales de todos los detectores son muy débiles y la relación señal/ruido resulta muy pobre. En el caso presentado aquí, se puede empezar a notar dicho efecto de dispersión de los puntos en el extremo de masa molecular inferior a 100.000 g/mol. Esta manera subjetiva de recortar los datos experimentales puede dar lugar a una mayor variabilidad en los resultados, debido a la aplicación de un criterio poco consistente. Para solucionar este problema, se han desarrollado algoritmos apropiados que, de manera objetiva, seleccionan los intervalos de datos válidos, descartando el resto [11].

Otro gráfico utilizado para el estudio de la estructura lineal o ramificada de los polímeros es el gráfico de Mark-Houwink, que relaciona la masa molecular (medida por MALS) con la viscosidad intrínseca (determinada por el viscosímetro en línea), en una escala doble logarítmica. Se trata de la representación gráfica (en forma logarítmica) de la conocida ecuación de Mark Houwink:

$$IV = K \cdot M^\alpha \quad (8.2)$$

Para estructuras lineales, el exponente  $\alpha$  (que es la pendiente del gráfico de Mark-Houwink), se halla en torno a 0.7, mientras que para las muestras ramificadas es menor. Además, como se describió en el apartado anterior, la adición de SCB provoca un desplazamiento hacia abajo en este gráfico. Así, en

la Figura 8.7, se observa la recta esperada para la muestra de HDPE (en color negro), y una cierta curvatura y desplazamiento en el caso de la muestra de LDPE. Para masas moleculares de 100.000 g/mol e inferiores, no se espera la presencia de LCB (el gráfico es casi paralelo al de la muestra lineal), pero se observa un desplazamiento vertical debido a la SCB.



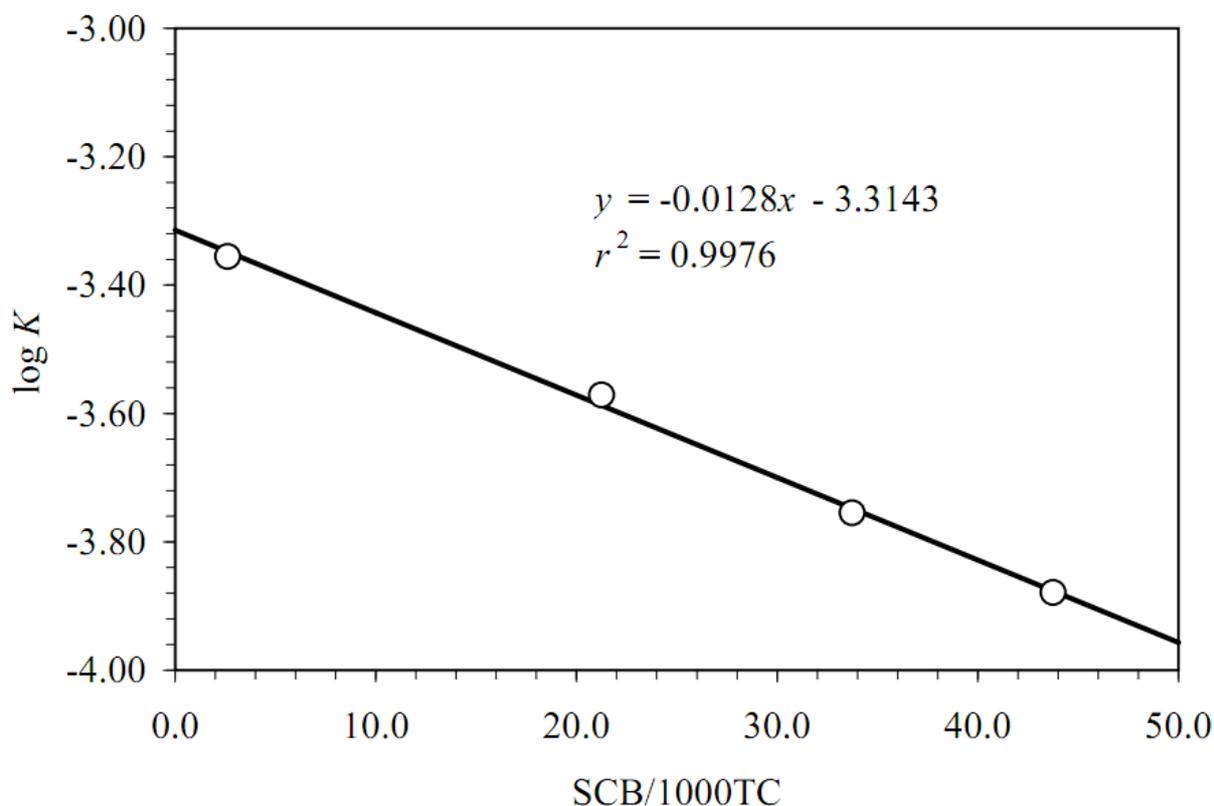
**Figura 8.7.** Gráfico de Mark-Houwink para las muestras de HDPE lineal (negro) y LDPE ramificada (gris).

En general, el gráfico de conformación es más difícil de interpretar: en muchos casos se producen cruces entre las muestras lineales y ramificadas, o curvaturas anómalas, y el intervalo de variación de la pendiente es pequeño, entre 0.33 y 0.5, correspondiendo a muestras con la máxima compactación o lineales, respectivamente. Por su parte, el gráfico de Mark-Houwink suele tener un comportamiento sencillo y es más sensible a la presencia de LCB, ya que la

pendiente puede variar entre 0 y 0.7 [12]. Además, el efecto combinado de SCB y LCB es más claro en este segundo tipo de gráfico, y permite efectuar una corrección del desplazamiento vertical debido a la presencia de SCB. Aun así, un estudio reciente mostraba que las incertidumbres asociadas a cálculos de LCB basados en ambos tipos de gráficos son similares, si bien los resultados obtenidos por medio de MALS son fiables hasta valores más elevados de masa molecular [13].

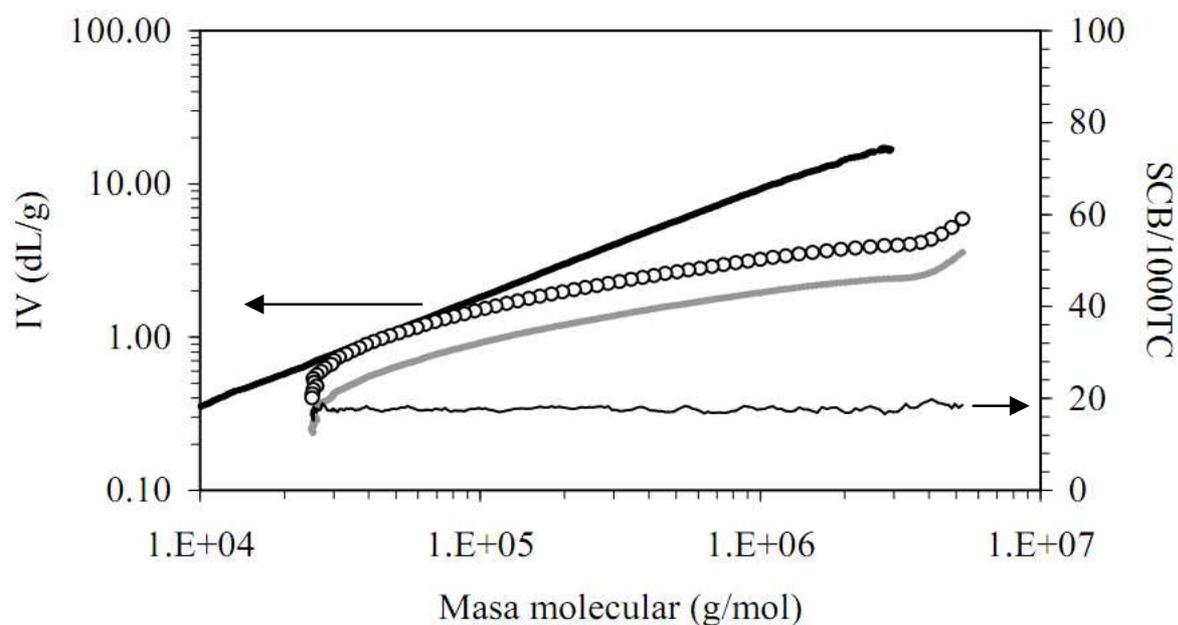
Se utilizó el detector IR de filtros para cuantificar la frecuencia de SCB en función de la masa molecular, para la muestra ramificada. A continuación, se utilizó esa información para efectuar una corrección del desplazamiento del gráfico de Mark-Houwink. La magnitud de la compensación se estimó a partir de los desplazamientos medidos para varias muestras lineales con distinto contenido en SCB, como las presentadas en la Figura 4.14 (Capítulo 4). Este desplazamiento vertical se refleja en el valor de la ordenada en el origen del gráfico de Mark-Houwink ( $\log K$ , ver Ecuación (8.2)), que se correlaciona con el contenido promedio en SCB, tal como se muestra en la Figura 8.8. De aquí se extrae el coeficiente de corrección por la presencia de SCB a aplicar en el gráfico de Mark-Houwink de la muestra ramificada; 0.0128 en este caso.

Según se desprende de las medidas proporcionadas por el detector IR mostradas en la Figura 8.9, en la muestra de LDPE analizada, la cantidad de SCB resultó bastante uniforme para todas las masas moleculares. Por ello, se optó por aplicar una corrección constante del desplazamiento vertical, proporcional al valor medio de SCB obtenido (17.8 SCB/1000TC).



**Figura 8.8.** Medida de la ordenada en el origen del gráfico de Mark-Houwink ( $\log K$ ), en función del nivel conocido de SCB, para una serie de muestras de referencia. La pendiente de la recta de ajuste se utiliza como factor de corrección por la presencia de SCB en los gráficos de Mark-Houwink.

En la Figura 8.9, junto a la medida de SCB mediante el detector IR de filtros, se muestran los gráficos de Mark-Houwink original y corregido. Se dibuja también el gráfico correspondiente a la muestra lineal, como referencia. Se puede constatar cómo, tras efectuar la corrección del efecto de SCB, en la zona de masa molecular más baja coinciden los gráficos de las muestras lineal y ramificada, donde efectivamente no se esperaba tener LCB. Tras la corrección, sólo se aprecian diferencias donde realmente se encuentra LCB, demostrando la utilidad de este tipo de corrección aportada por el detector IR.



**Figura 8.9.** Medida de SCB/1000TC (línea negra fina) superpuesta al gráfico de Mark-Houwink original (línea gruesa gris) y corregido por SCB (círculos) para la muestra de LDPE ramificada. El gráfico de Mark-Houwink de la muestra de HDPE lineal se muestra como referencia (línea gruesa negra).

### b) Cuantificación de LCB

Con el fin de cuantificar la LCB, se han definido los factores de contracción  $g$  y  $g'$  como [14]:

$$g' = \left( \frac{R_{g,br}^2}{R_{g,lin}^2} \right)_M \quad (8.3)$$

$$g = \left( \frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}} \right)_M \quad (8.4)$$

calculados como cocientes de los valores de  $Rg$  y  $[\eta]$  de las muestras ramificada y lineal medidos para el mismo valor de masa molecular ( $M$ ).

La relación entre ambos factores es la siguiente:

$$g' = g^\varepsilon \quad (8.5)$$

donde  $\varepsilon$  es un parámetro para el que se han calculado teóricamente valores en el intervalo 0.5–1.5, siendo los valores en el intervalo 0.7– 0.9 los más usuales.

A partir del valor de  $g$ , medido para las masas moleculares a lo largo de la distribución, se puede estimar el número de puntos de ramificación por molécula,  $B_n$ , haciendo uso de las ecuaciones desarrolladas por Zimm y Stockmayer. Por ejemplo, para el caso usual en poliolefinas, donde se consideran puntos de ramificación trifuncional, se establece la siguiente relación:

$$g = \left[ \left( 1 + \frac{B_n}{7} \right)^{1/2} + \frac{4B_n}{9\pi} \right]^{-1/2} \quad (8.6)$$

Una manera aceptada de presentar la medida de LCB es como frecuencia de puntos de ramificación por cada 1000 átomos de carbono,  $LCBf$ , que para PE se obtiene como:

$$LCBf = \frac{14.000B_n}{M} \quad (8.7)$$

Finalmente, es posible calcular un valor promedio de  $LCBf$ , como un valor ponderado por la fracción en peso a lo largo de toda la distribución. Este valor proporciona una descripción cuantitativa de la LCB para la muestra en su conjunto. Sin embargo, según se ha descrito, aunque teóricamente el cálculo se basa en el factor  $g$ , éste se obtiene a partir del gráfico de conformación, cuya sensibilidad es limitada y se ve afectado por anomalías en la elución por GPC. Se puede optar por utilizar  $g'$ , partiendo del gráfico de Mark-Houwink, en cuyo

caso se debe hacer una suposición sobre el valor del exponente  $\varepsilon$ . Por otro lado, según se ha mostrado, es posible corregir el efecto debido a la SCB, por lo que se ha aplicado dicha corrección empírica al gráfico de Mark-Houwink de la muestra ramificada. Finalmente, se debe recordar que la validez de estas medidas se apoya en la suposición de partida de que se producen fracciones monodispersas (homogéneas en masa molecular), tras la separación en las columnas de GPC, lo cual no siempre es cierto, bien debido a efectos del propio ensanchamiento de los picos cromatográficos, bien debido a la heterogeneidad de la muestra.

Dadas las dificultades experimentales y la variedad de métodos de cálculo, con las consiguientes suposiciones en cada caso, no es de extrañar que cuando se comparan resultados de LCB entre diversos laboratorios, los resultados no siempre concuerden. Como ejemplo de las diferencias a que pueden dar lugar distintos tipos de cálculo, se muestran en la Tabla 8.2 los resultados obtenidos aplicando distintos métodos de evaluación de  $LCB_f$  a la muestra de LDPE analizada. Se realizaron seis análisis de la misma muestra de LDPE para obtener los valores promedio, así como la desviación estándar absoluta (std) y relativa (RSD), para cada procedimiento.

El método basado en el gráfico de conformación parece subestimar la cantidad de ramificaciones, a pesar de no incluir una corrección de SCB. Posiblemente, es debido a la falta de homogeneidad de las fracciones que eluyen de las columnas de GPC, que afectan especialmente a este tipo de cálculo. Debe tenerse en cuenta que la medida de  $R_g$  es muy sensible a pequeñas cantidades de moléculas de gran tamaño, que al co-eluir con una mayor fracción de moléculas de menor tamaño distorsionan en gran medida el resultado.

**Tabla 8.2.** Valores de frecuencia de ramificaciones largas (*LCBf*) promedio, expresados en unidades por cada 1000 átomos de carbono en la molécula.

	Grafico de conformación	Gráfico de Mark-Houwink		
Factor de contracción	$g$	$g'$	$g'$	$g'$
Corrección por SCB	no	no	sí	sí
Parámetro $\varepsilon$	-	0.9	0.9	0.75
<i>LCBf</i> promedio	0.051	1.32	0.214	0.341
std	0.002	0.06	0.007	0.011
RSD (%)	3.5	4.5	3.4	3.1

En cuanto al método basado en el gráfico de Mark-Houwink a través del factor de contracción  $g'$ , si no se realiza la corrección por SCB, se obtiene una medida de LCB posiblemente demasiado alta. Una vez se ha sustraído el efecto por SCB, se obtienen valores más razonables, si bien dependen de la magnitud del exponente  $\varepsilon$ , obteniéndose diferencias de más del 50% en el resultado final para pequeñas variaciones del mismo.

### c) Índice *gpcBR*

En un intento por incrementar la precisión en la cuantificación de LCB, proporcionada por el método de GPC con triple detección, para su aplicación en la industria, se ha propuesto un nuevo índice calculado de acuerdo a la siguiente ecuación [8]:

$$gpcBR = \left( \frac{M_{w,abs}}{M_{w,cc}} \right)^{\alpha} \times \left( \frac{[\eta]_{cc}}{[\eta]_{bulk}} \right) - 1 \quad (8.8)$$

donde  $M_{w,abs}$  es el valor de masa molecular promedio en peso medido por el detector de dispersión de luz,  $M_{w,cc}$  el valor obtenido mediante la curva de calibración convencional, que refleja únicamente la contribución de la cadena principal, y  $[\eta]_{bulk}$  la viscosidad intrínseca de la totalidad de la muestra, obtenida a partir del área del cromatograma del viscosímetro;  $[\eta]_{cc}$  se calcula a partir de la curva de calibración convencional utilizando la ecuación de Mark-Houwink con los coeficientes correspondientes a PE lineal, siendo  $\alpha$  el exponente en dicha ecuación [8]. Los cuatro factores que se combinan en esta ecuación son los que con mayor precisión se pueden medir por GPC con triple detección.

El valor de *gpcBR* obtenido de acuerdo a la Ecuación (8.8) es más sencillo de tratar y más intuitivo que los factores  $g$  y  $g'$ . Para muestras lineales sin LCB se tiene  $gpcBR = 0$ , y para muestras ramificadas, este parámetro crece proporcionalmente a la cantidad de LCB. Por el contrario,  $g$  y  $g'$  valen 1 para muestras lineales y bajan hasta 0.1 según se incrementa el número de LCB para muestras ramificadas. Por otro lado, el intervalo de variación de *gpcBR* es mayor ( $g$  y  $g'$  están limitadas al intervalo 0 – 1), así como la precisión con que se puede medir.

Los cocientes de masa molecular y viscosidad intrínseca presentes en la Ecuación (8.8), comparan los valores reales de la muestra ramificada (obtenidos mediante el detector LS y el viscosímetro, respectivamente), con los valores de una muestra lineal equivalente proporcionados por una curva de calibrado convencional establecida para un polietileno lineal. La disposición de ambos cocientes es tal que aumentan para muestras ramificadas y valen la unidad para muestras lineales, y al mismo tiempo, se tiene un término relacionado con la calibración convencional en el numerador y otro en el denominador, de manera que cualquier perturbación que afecte a la misma (envejecimiento de las columnas cromatográficas, inestabilidad del caudal, calidad de los estándares, etc.) se cancela directamente.

En la Tabla 8.3, se presentan resultados de *gpcBR* obtenidos a partir de los mismos seis análisis de la muestra de LDPE utilizados para generar la Tabla 8.2. En este caso, se trata de un índice de LCB y, por lo tanto, el valor numérico no tiene traducción directa a unidades de frecuencia de LCB. En cualquier caso, se trata de valores unas diez veces mayores a los del *LCBf* promedio obtenidos a partir de *g* o de *g'*, lo cual facilita su uso, y lo que es más importante, la precisión es mayor, como indican los menores valores de RSD: un 50% de los asociados a los índices *LCBf*.

En los casos 1 y 2 de la Tabla 8.3, se ha tratado de simular algún efecto relacionado con la separación en las columnas de GPC, utilizando dos valores distintos, pero no muy alejados, del factor *Q*. Este factor se utiliza para traducir los valores de masa molecular de la curva de calibrado establecida con patrones de poliestireno, a valores para el analito (en este caso, polietileno lineal). Los cambios en el factor *Q* suponen un desplazamiento de toda la curva de calibrado, asimilable a lo que ocurre cuando hay alguna anomalía en las propias

columnas (por ejemplo, por envejecimiento), o en el sistema de bombeo. Incluso en el caso de disponer de columnas en perfecto estado y un equipo en buenas condiciones, distintos laboratorios pueden optar por utilizar valores ligeramente distintos de este factor, basados en su propia experiencia.

**Tabla 8.3.** Valores del índice *gpcBR* para cuatro casos supuestos, calculados para la muestra de LDPE, con distintos valores para las constantes requeridas en la Ecuación (8.8).

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4
Factor Q (cc)	-0.35	-0.288	-0.288	-0.288
MH Log(K)	-3.175	-3.175	-3.175	-3.357
MH $\alpha$	0.68	0.68	0.70	0.70
Valor medio de <i>gpcBR</i>	2.96	2.96	4.17	2.41
std	0.04	0.04	0.05	0.04
RSD (%)	1.4%	1.4%	1.3%	1.5%

Pues bien, según vemos en la Tabla 8.3, el resultado para *gpcBR* es insensible a cambios de ese tipo, lo cual resulta ventajoso para su uso comparativo entre laboratorios, o en un único laboratorio, en el que las columnas pueden sufrir cambios con el tiempo. Se debe a que este tipo de efectos, relacionados con la calibración convencional, afectan por igual a términos del numerador y denominador, cancelándose mutuamente.

En la misma tabla (casos 2 a 4), se presentan los resultados obtenidos con distintos valores de los coeficientes de Mark-Houwink. En este caso, sí se

producen cambios en el resultado obtenido, por lo que es importante utilizar unos coeficientes fiables y mantener su uso a lo largo del tiempo para asegurar la consistencia.

Dado que la Ecuación (8.8) posee varios términos bien identificados, se trató de estudiar la precisión asociada a cada uno de ellos y cuál es su contribución a la precisión del índice conjunto. En la Tabla 8.4 se presentan estos resultados a partir de los seis análisis, listando el valor promedio, y la desviación estándar absoluta y relativa. Se observa cómo la RSD de los términos relacionados con la calibración convencional es baja (0.4 y 0.6%), así como la del valor medido con el viscosímetro  $[\eta]_{\text{bulk}}$ , indicando buena precisión. La mayor fuente de error en el cálculo global corresponde al valor de  $M_{w,\text{abs}}$  medido por el detector MALS, para el cual la RSD fue del 2%.

**Tabla 8.4.** Medida de la precisión de los distintos términos que componen el índice *gpcBR*.

	$[\eta]_{\text{bulk}}$	$[\eta]_{\text{cc}}$	$M_{w,\text{cc}}$	$M_{w,\text{abs}}$
Valor medio	0.947	1.763	139781	425115
std	0.005	0.007	874	8428
RSD (%)	0.5%	0.4%	0.6%	2.0%

El proceso para obtener la medida de  $M_{w,\text{abs}}$  ha implicado el uso de varios cromatogramas medidos a diversos ángulos (en este caso, ocho), y la extrapolación de los datos a ángulo cero. Puesto que se trata de un proceso complejo, se evaluó el resultado que se obtendría procesando un solo

cromatograma. La medida más robusta es la proporcionada por el detector situado a un ángulo de  $90^\circ$ , ya que en ese caso no se producen cambios de dirección del haz de luz por refracción en las paredes de la celda. Utilizando dicho ángulo, se obtuvo un valor de  $M_{w,abs}$  con una RSD del 1.4% y la RSD del índice  $gpcBR$  bajó al 1%. Sin embargo, al utilizar un único ángulo, y más si éste se halla alejado del ángulo  $0^\circ$ , se subestima el valor de  $M_{w,abs}$ , en este caso en un 25%, lo que no es aceptable.

#### ***d) Corrección por SCB del índice $gpcBR$***

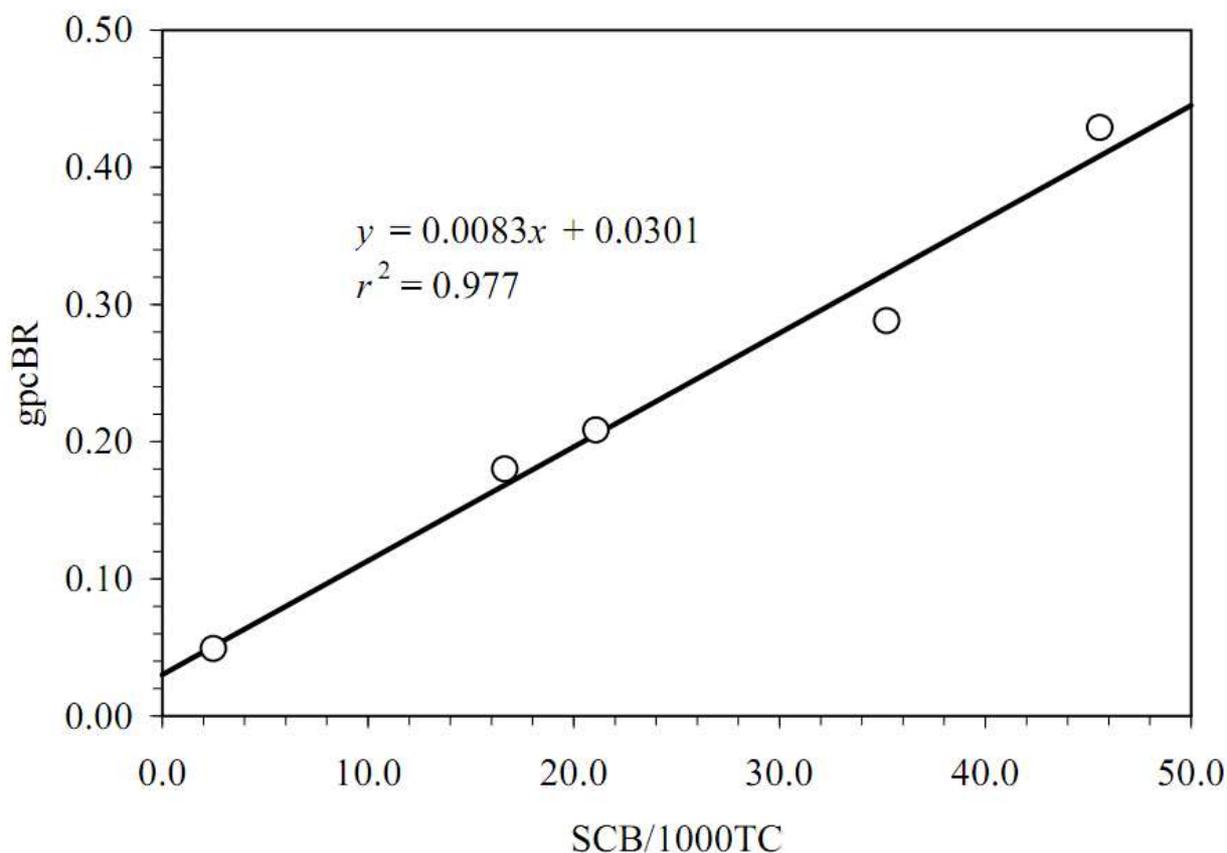
Del mismo modo que se ha establecido una corrección del efecto causado por la presencia de SCB en el gráfico de Mark-Houwink, es posible también realizar dicha corrección sobre el índice  $gpcBR$ , que por su construcción incluye tanto el efecto de la LCB que se desea cuantificar, como de la SCB, que actúa como interferencia. Se trataría de obtener una relación entre el valor promedio de SCB y el factor  $gpcBR$  para muestras lineales (sin LCB), y aplicar esa relación a la medida de SCB proporcionada por el detector IR de filtros.

Se analizó, en primer lugar, una serie de muestras de copolímeros de poli(etileno-*co*-1-octeno) con nivel de SCB conocido, utilizando el equipo GPC con triple detección. Para cada una de las muestras se obtuvo el valor de  $gpcBR$ , de acuerdo a la Ecuación (8.8), del mismo modo que para la muestra de LDPE. Estas medidas se presentan gráficamente en la Figura 8.10, demostrando la relación lineal entre el nivel de SCB (conocido o determinado por el detector IR de filtros) y el índice  $gpcBR$ .

Para la muestra de LDPE analizada, con 17.8 SCB/1000TC en promedio (Figura 8.9), la magnitud de la corrección por SCB sería de unas 0.18 unidades (Figura 8.10), frente a un valor  $gpcBR$  próximo a 3 (Tabla 8.3), lo cual

representa una corrección inferior al 10%. En cambio, trabajando con el factor de contracción  $g'$ , a partir del gráfico de Mark-Houwink, la corrección fue mucho mayor, reduciendo el valor de  $LCBf$  desde 1.32 LCB/1000TC, sin la corrección, hasta 0.214 LCB/1000TC al aplicarla (Tabla 8.2).

Estos resultados indicarían que el efecto de SCB en el gráfico de Mark-Houwink es muy significativo, mientras que en el índice  $gpcBR$  su contribución es más bien escasa, lo cual constituye otro argumento a favor de su adopción.



**Figura 8.10.** Medida del índice  $gpcBR$ , en función del nivel conocido de SCB, para una serie de muestras de referencia. La pendiente de la recta de ajuste se utiliza como factor de corrección por SCB en medidas de  $gpcBR$  de muestras desconocidas.

## 8.5. Conclusiones

La diferencia en microestructura entre el polietileno y el polipropileno, así como la variación en composición en mezclas o copolímeros, se puede detectar por GPC con IR, así como por GPC con triple detección, tal como se ha demostrado utilizando una mezcla de composición conocida.

El método de GPC con triple detección permite la medida de LCB en muestras de polietileno, si bien existen dificultades para su cuantificación exacta y precisa. En algunos casos, se produce una interferencia en dichos métodos causada por SCB presente en la muestra. El detector IR de filtros permite la medida simultánea del nivel de SCB, y por lo tanto, posibilita la corrección oportuna para mejorar la información de LCB obtenida. Esta estrategia se ha demostrado para la cuantificación de LCB mediante el gráfico de Mark-Houwink y sus índices asociados, implementando la corrección del nivel de SCB medido por el detector IR.

En vista de las deficiencias de los índices  $g$  y  $g'$ , se ha propuesto un índice ( $gpcBR$ ) para la cuantificación de LCB más robusto y sensible, basado en las medidas más precisas obtenidas en un ensayo de GPC con triple detección. Este índice es insensible a variaciones en las condiciones de separación en las columnas GPC, su intervalo de variación es mayor y la RSD inferior a la asociada a los índices  $LCBf$  clásicos.

Finalmente, debe indicarse que el detector IR puede proporcionar una corrección del efecto de SCB en el índice  $gpcBR$ , si bien la magnitud de esta corrección es mucho menor que para los índices basados en los gráficos de Mark-Houwink y de conformación.

## 8.6. Referencias

- [1] W.W. Yau, D. Gillespie, *Polymer* 42 (2001) 8947.
- [2] A.M. Striegel, W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2<sup>a</sup> ed., Wiley, Nueva York, 2009.
- [3] A. Ortín, J. Montesinos, E. López, P. del Hierro, B. Monrabal, J.R. Torres-Lapasió, M.C. García-Álvarez-Coque, *Macromol. Symp.* 330 (2013) 63.
- [4] A. Ortín, P. del Hierro, W.W. Yau, *LCGC The Application Notebook*, Junio 2011.
- [5] B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* 17 (1949) 1301.
- [6] L.I. Kulin, N.L. Meijerink, P. Starck, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1403.
- [7] Y. Yu, P.J. Deslauriers, D.C. Rohlffing, *Polymer* 46 (2005) 5165.
- [8] W.W. Yau, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 29.
- [9] T. Otte, T. Klein, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 4240.
- [10] S. Podzimek, *Macromol. Symp.* 330 (2013) 81.
- [11] I. Suárez, B. Coto, *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 2331.
- [12] S. Podzimek, *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*, Wiley, Nueva York, 2011.
- [13] I. Suárez, B. Coto, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 492.
- [14] W.J. Wanga, S. Kharchenko, K. Migler, S. Zhua, *Polymer* 45 (2004) 6495.

## **CAPÍTULO 9**

**MÉTODO DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN  
DEL CONTENIDO EN ETILENO EN COPOLÍMEROS  
DE ETILENO-PROPILENO MEDIANTE CRYSTEX-IR**



## 9.1. Resumen

CRYSTEX es una técnica totalmente automatizada para la determinación de compuestos solubles en xileno, en muestras de polipropileno y copolímeros de etileno-propileno, que proporciona una excelente correlación con los métodos gravimétricos. Se trata de una variante de la técnica CRYSTAF (*crystallization analysis fractionation*) de la que toma el nombre, optimizada para la medida de solubles o extractables. El instrumento puede equiparse con un detector de infrarrojos (IR) de doble banda, para cuantificar el porcentaje en peso de etileno (C2%) en la fracción amorfa y en la muestra total de polímero.

En este capítulo, se presenta una nueva estrategia de análisis, que hace uso de regresión lineal múltiple (*multiple linear regression*, MLR) y de dos señales de absorbancia IR independientes, adquiridas simultáneamente por el detector. Se propone un modelo de compromiso para predecir directamente el C2%, que equilibra la exactitud y el esfuerzo experimental. También se presentan modelos MLR capaces de predecir la concentración total de la muestra. Los resultados fueron validados con éxito, utilizando estándares de copolímero con composiciones químicas en un amplio intervalo.

## 9.2. Introducción

Los copolímeros de etileno-propileno (*ethylene-propylene copolymers*, EP) son una clase de materiales de poliolefina de gran interés industrial. El etileno se incorpora como comonomero para ajustar las propiedades finales del material, por ejemplo, en el llamado polipropileno de alto impacto (*high impact polypropylene*, HiPP), que es un material multifase compuesto principalmente de polipropileno isotáctico (*isotactic polypropylene*, iPP), un copolímero de etileno-propileno al azar (*random ethylene-propylene copolymer*), y una pequeña cantidad de copolímero segmentado cristalizabile de etileno-propileno. HiPP es un grupo único de poliolefinas fabricadas para compensar la pobre resistencia al impacto a baja temperatura del iPP, mediante un proceso de polimerización en dos etapas, utilizando dos reactores: en el primero, tiene lugar la homopolimerización del propileno, y en el segundo, la copolimerización de etileno-propileno [1–3].

En la mayoría de los productos de polipropileno (PP) y EP, es importante cuantificar la cantidad de fase amorfa, debido a su influencia sobre las propiedades del producto y como un medio de control del proceso de fabricación. La caracterización de la fase amorfa mediante la medida del contenido en etileno (C2%) también comporta un gran interés. Tradicionalmente, se ha utilizado un método gravimétrico basado en ensayos de solubilidad en xileno, para separar y cuantificar las fases cristalinas y amorfas [4,5]. La cuantificación de la fase amorfa, de acuerdo con los métodos estándar, se lleva a cabo por pesada en una balanza analítica de la fracción recuperada tras la cristalización del producto, filtración y evaporación del disolvente.

Para la determinación de C2% en la fase amorfa, se debe preparar un film tras el proceso de fraccionamiento. Esto, en ocasiones, es complicado debido a

la naturaleza de la fase, que tiende a ser pegajosa, y por lo tanto, difícil de manejar. A continuación, se miden las áreas o las alturas de bandas de absorción en el infrarrojo (IR) seleccionadas de acuerdo con métodos estándar [6], o siguiendo prácticas industriales. En general, esta metodología es larga y tediosa, y muy propensa a errores experimentales, dependiendo además los resultados en gran medida del operador, lo que puede conducir a una mala reproducibilidad y largos tiempos de análisis para conseguir la completa caracterización de las muestras. De ahí que la automatización de las medidas sea altamente deseable.

La técnica CRYSTEX se desarrolló para conseguir la automatización completa en la determinación de la fase amorfa en EP [7–9]. Se basa en los mismos principios de la técnica CRYSTAF (*crystallization analysis fractionation*) [10], utilizando una instrumentación similar. En CRYSTEX, el polímero se disuelve en primer lugar en un vaso de acero inoxidable colocado dentro de un horno, a una temperatura cercana a 160°C con agitación continua, utilizando como disolvente 1,2,4-triclorobenceno (TCB) o bien *o*-diclorobenceno (*o*-DCB). El polímero se cristaliza posteriormente en el mismo recipiente, disminuyendo la temperatura del horno hasta cerca de la temperatura ambiente. Se utiliza un detector IR para monitorizar la concentración inicial de la disolución, así como la concentración de la disolución filtrada tras la cristalización. Por comparación de estas dos concentraciones, se obtiene una medida de la cantidad de material amorfo, que se correlaciona bien con los resultados obtenidos mediante los procedimientos gravimétricos manuales.

La automatización del proceso en CRYSTEX ha dado lugar a un aumento sustancial en la exactitud y precisión de la determinación de la fracción soluble,

puesto que se elimina totalmente el riesgo de sesgos provenientes del operador, así como de otras fuentes de error inherentes a los procedimientos manuales delicados (pesada, filtración y recuperación de fracciones). Además, se evita casi totalmente la exposición de los operadores a disolventes potencialmente peligrosos, protegiendo su salud y seguridad. La automatización permite también la operación continua en tiempos de análisis más cortos, lo cual tiene interés desde el punto de vista industrial.

Para medir la concentración de la disolución, se hace uso de un detector IR de longitud de onda fija, que utiliza filtros de interferencia. Con ello, se mide la absorción total de la muestra de polímero en una región relativamente amplia en el infrarrojo medio ( $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ). Este tipo de detector ha sido utilizado tradicionalmente en la técnica TREF (*temperature rising elution fractionation*) [11], así como en CRYSTAF y CEF (*crystallization elution fractionation*) [12], debido a su insensibilidad a los cambios de temperatura. En las aplicaciones al análisis de poliolefinas, el uso de detectores IR se ha extendido a cromatografía de permeación en gel [13], y más recientemente, a la cromatografía líquida de alta temperatura [14]. Este principio de detección puede aplicarse, en el caso de los copolímeros, cuando la absorptividad de los componentes es similar, que es el caso del EP en la banda IR mencionada [15].

Aunque se han descrito varias metodologías basadas en la detección FTIR para automatizar la determinación de C2% en EP o, en general, estudiar la composición química de las muestras de poliolefinas [15–17], debe indicarse que el detector IR de banda dual utilizado en este trabajo, equipado con una celda de flujo sometida a calentamiento, da lugar a una configuración muy simple y práctica para esta aplicación. El uso del cociente de absorbancias, medidas en dos bandas con diferente sensibilidad a los grupos metilo y

metileno, permite la determinación simultánea de la cantidad relativa de etileno en copolímeros y la concentración total en la disolución. En este capítulo, se detalla un estudio sobre el uso de esta técnica de detección en CRYSTEX. Se describen y discuten algunos efectos de no linealidad en la respuesta del detector IR, debido al amplio intervalo de concentraciones típico en dicha técnica, que no puede manejarse adecuadamente mediante regresión lineal simple (SLR). Finalmente, se proponen y validan correcciones basadas en modelos de regresión lineal múltiple (MLR).

### **9.3. Parte experimental**

Todos los análisis se realizaron en un instrumento CRYSTEX (Polymer Char, Paterna, Valencia), utilizando como disolvente TCB con una pureza superior al 99% (Acros Organics, Geel, Bélgica). A fin de garantizar una mínima interferencia en la absorción IR, debida a los contaminantes volátiles en el disolvente, el disolvente se destiló antes de su uso. Se utilizó un gran contenedor (10 L) para alimentar el instrumento, de modo que el conjunto de análisis pudiera realizarse con el mismo lote de disolvente.

El proceso de disolución se realizó dentro del instrumento, en vasos de acero inoxidable agitados. Para el trabajo de calibración IR, se prepararon diferentes concentraciones de la muestra mediante pesada de cantidades adecuadas, en balanza analítica, con una precisión de 0.1 mg. Antes de iniciar cada experimento automatizado, los vasos que contenían las muestras se extrajeron del instrumento para eliminar manualmente el disolvente residual, de modo que la cantidad de disolvente utilizado para preparar la disolución se pudiera conocer con exactitud. Las muestras se sometieron a disolución durante 80 min, a 160°C, con agitación a una velocidad de 200 rpm, que se redujo a 100

rpm a la misma temperatura, durante la medida. La concentración de las disoluciones se obtuvo tomando alícuotas de las mismas y llevándolas al detector IR en varios ciclos. Tras descartar las dos primeras medidas que podrían no ser representativas, se realizaron cuatro réplicas que fueron aceptadas. La temperatura de la celda del detector se fijó también a 160°C durante los análisis, con el fin de asegurar que las muestras se mantenían totalmente disueltas y obtener las medidas de absorbancia IR a la misma temperatura. El método isotérmico fue programado en el instrumento, mediante su software de control dedicado.

El detector IR incorporado en el instrumento CRYSTEX estaba equipado con una fuente de banda ancha IR, y dos filtros de interferencia de banda estrecha como elementos espectrales selectivos. El detector generó dos señales proporcionales a la transmitancia en dos bandas distintas, que se transformaron en unidades de absorbancia tomando el disolvente puro como referencia. La primera señal de absorbancia ( $Abs_{CH}$ ) correspondió a una banda lo suficientemente ancha para recoger todas las contribuciones de absorción debidas a la tensión del enlace C–H proveniente de grupos metilo y metileno (2800 a 3000  $cm^{-1}$ ), de forma que los factores de respuesta asociados a polietileno (PE) y PP fueran aproximadamente equivalentes. La segunda señal de absorbancia ( $Abs_{CH_3}$ ) se obtuvo con una banda más estrecha centrada a 2960  $cm^{-1}$ , donde se produce la absorción debida a la tensión asimétrica del C–H en los grupos metilo [17]. Como resultado de ello, su respuesta se halla altamente sesgada hacia la presencia de dichos grupos metilo, por lo que es más sensible a PP que a PE.

En este trabajo, se hizo uso de una serie de estándares ASTM de EP, que cubrían el intervalo entre 40 y 80% (p/p) de etileno, así como de muestras de

homopolímero isotáctico industrial de PP y de un PE lineal (SRM1475 con  $M_w = 52,000$  g/mol y 1.5 grupos metilo por cada 1000 átomos de carbono totales,  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ) del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, Gaithersburg, EE.UU.). Estos últimos se utilizaron como materiales puros y en mezclas, conteniendo diferentes proporciones.

Los modelos de calibración se ajustaron mediante mínimos cuadrados lineales, utilizando software desarrollado en el laboratorio basado en el sistema LabVIEW<sup>®</sup> (National Instruments, Austin, Texas, EE.UU.). Se utilizó Microsoft Excel<sup>®</sup> (Seattle, Washington, EE.UU.) para el análisis de los resultados, el cálculo de errores y la representación gráfica.

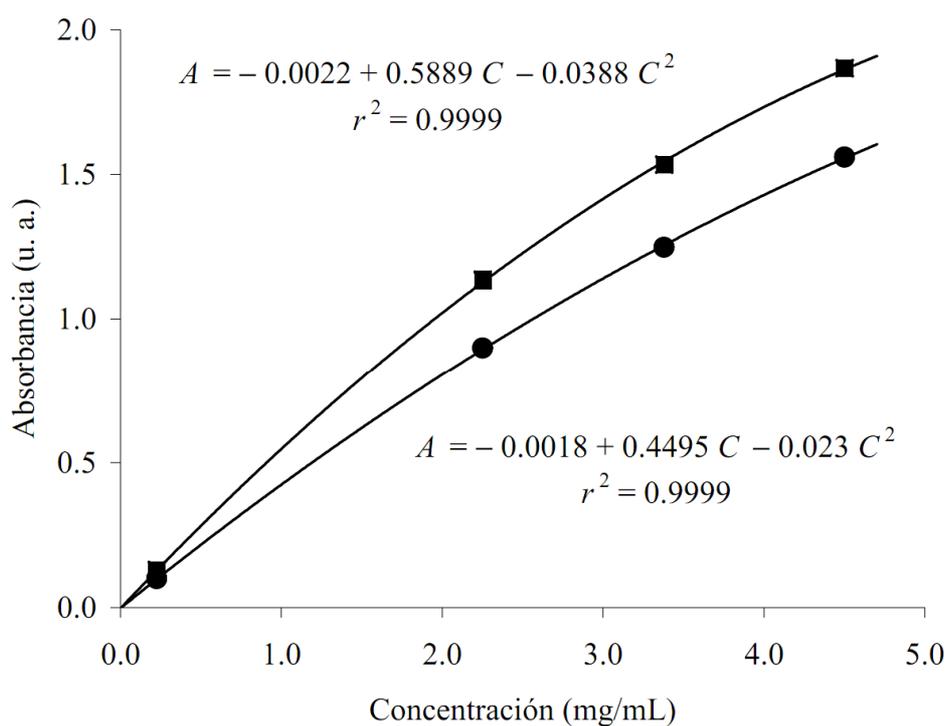
## **9.4. Resultados y discusión**

### ***9.4.1. Regresión lineal simple***

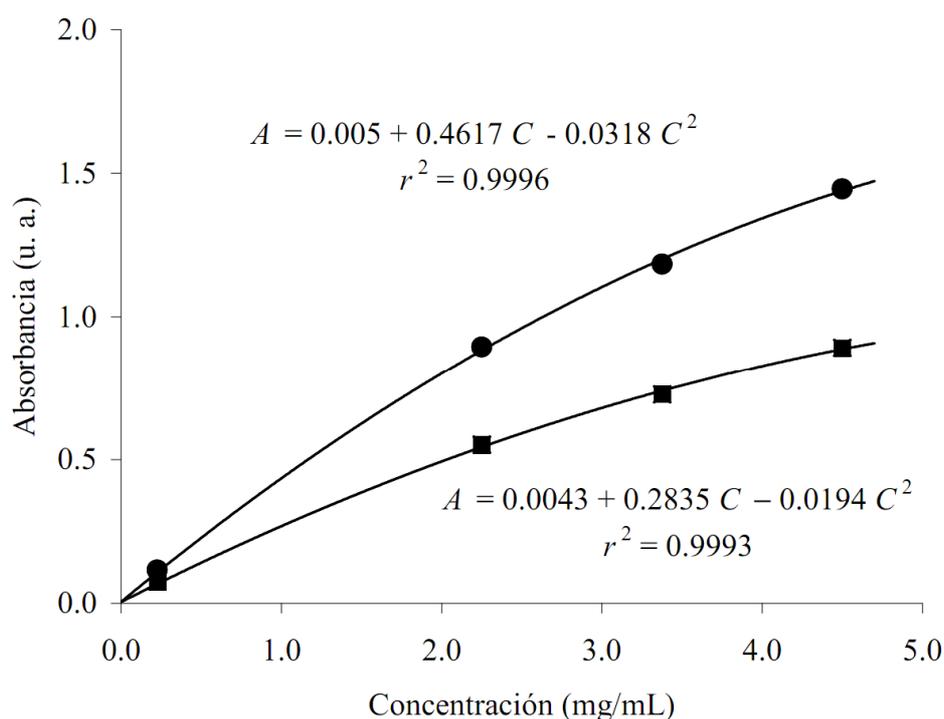
La concentración de muestra utilizada en la técnica CRYSTEX es relativamente elevada (de 2 a 5 mg/mL), lo que permite minimizar las variaciones debidas a la falta de homogeneidad de la muestra cuando se utiliza una cantidad limitada de disolvente. Esta alta concentración también mejora la precisión en la determinación de la fracción soluble, que representa típicamente del 5 al 20% del total del material, pero en ocasiones puede disminuir hasta el 1%. Esto significa que el nivel de absorbancia de las disoluciones iniciales es muy elevado, hallándose generalmente fuera del intervalo lineal de aplicación de la ley de Beer. Por otro lado, los niveles de absorbancia que deben ser detectados en la fracción soluble pueden ser muy bajos. Esto se traduce en un amplio intervalo de absorbancias, lo que origina un sesgo en la determinación

de la composición química (contenido en etileno), cuando se basa exclusivamente en el cociente de dos absorbancias ( $Abs_{CH_3}/Abs_{CH}$ ).

Para estudiar el grado en el que la no linealidad está presente en el intervalo de concentración considerado, se construyeron curvas de calibrado independientes para las dos señales de absorbancia. Se obtuvieron curvas para materiales de homopolímeros puros de PP (Figura 9.1) y de PE (Figura 9.2). SE puede observar cómo todas las respuestas se desvían de la linealidad a concentraciones superiores a 1–2 mg/mL. Las desviaciones de la ley de Beer se podrían explicar por el hecho de que la absorbancia no se mide a una longitud de onda discreta, sino en una banda seleccionada por el filtro de interferencia.



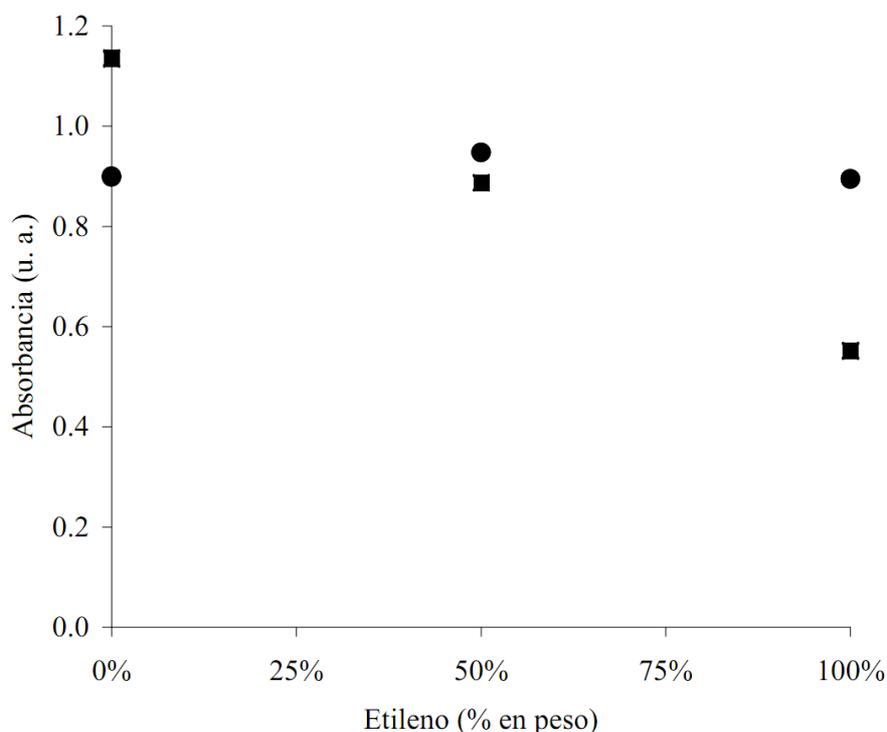
**Figura 9.1.** Curvas de calibrado absorbancia-concentración para las disoluciones del homopolímero de polipropileno:  $Abs_{CH_3}$  (■),  $Abs_{CH}$  (●). Se proporcionan la ecuación de calibrado y el coeficiente de determinación.



**Figura 9.2.** Curvas de calibrado absorbancia-concentración para las disoluciones del homopolímero de polietileno:  $Abs_{CH3}$  (■),  $Abs_{CH}$  (●). Se proporcionan la ecuación de calibrado y el coeficiente de determinación.

Debe tenerse en cuenta que la señal respuesta  $Abs_{CH}$  posee un valor muy cercano para ambos tipos de polímeros, PP y PE (compárense las Figuras 9.1 y 9.2), mientras que  $Abs_{CH3}$  es bastante más sensible a PP que a PE. Esta característica se utiliza para discriminar los dos componentes en el análisis de copolímeros de EP. Una imagen más clara de estas características se proporciona en la Figura 9.3, donde los datos de absorbancia medidos por los dos sensores a partir de diferentes disoluciones de homopolímero de PP, homopolímero de PE y una mezcla al 50% de ambos (todos preparados a la misma concentración) se representan en función de  $C2\%$ . Se puede observar la

tendencia decreciente en la respuesta de la señal de  $Abs_{CH_3}$ , al incrementarse el contenido en etileno, y la respuesta casi uniforme de la señal de  $Abs_{CH}$ .



**Figura 9.3.** Absorbancia para disoluciones conteniendo 2.25 mg/mL del homopolímero de PP, del homopolímero de PE y de una mezcla al 50%, en función del porcentaje en peso de etileno (C2%):  $Abs_{CH_3}$  (■),  $Abs_{CH}$  (●).

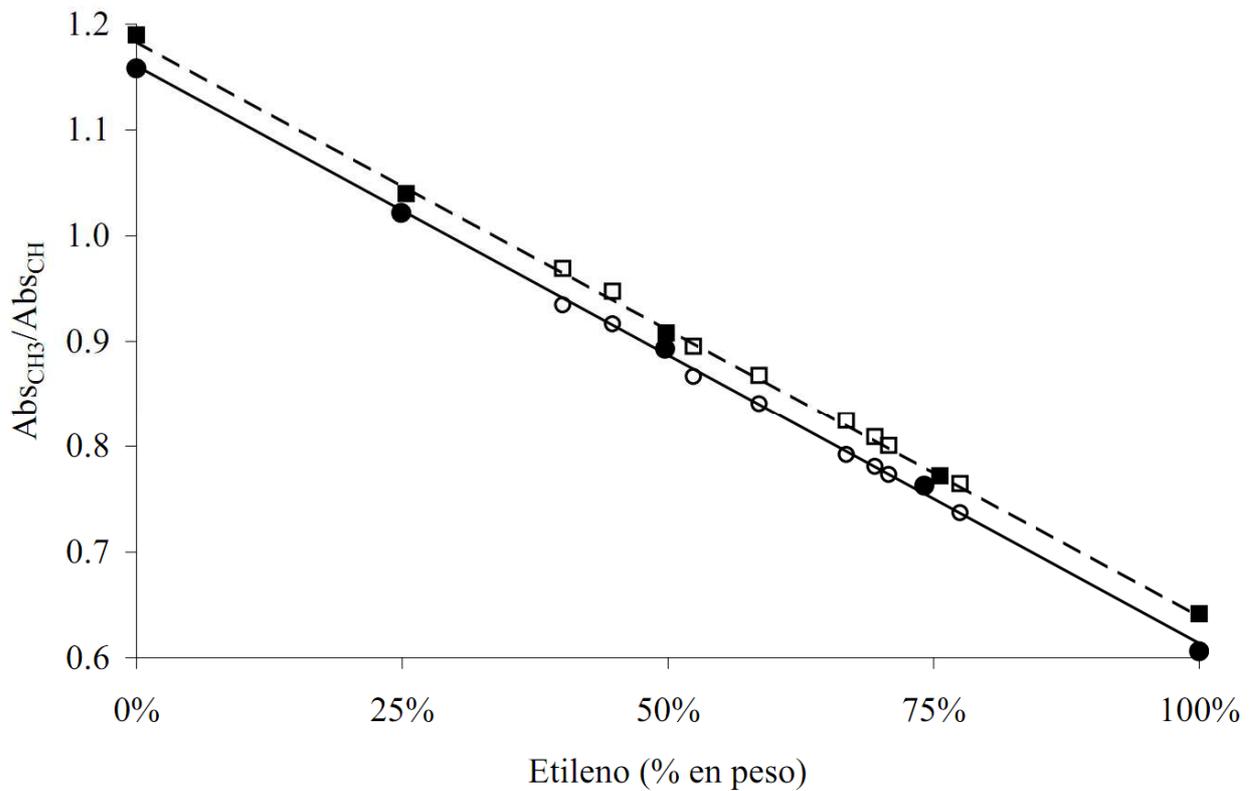
La estimación de la concentración total a través de un calibrado SLR, basado en la absorbancia detectada en una banda IR, no se encuentra totalmente libre de error debido a la diferente composición química de las muestras. Véase, por ejemplo, la señal de  $Abs_{CH}$  para la mezcla de homopolímeros al 50% mostrada en la Figura 9.3, que es mayor que la señal obtenida a partir de los homopolímeros puros.

El error se incrementa cuando la composición química de las muestras analizadas difiere sustancialmente de la del material de referencia utilizado para la calibración. Éste es también el caso cuando existe una diferencia sustancial en la composición entre la disolución inicial de las muestras analizadas y la fase amorfa que permanece tras la cristalización en un análisis CRYSTEX. Con el fin de reducir al mínimo este problema, la composición de la referencia debe ser similar a la de las muestras a analizar, lo que en ocasiones no es factible, teniendo en cuenta la gran variedad de muestras existentes.

En base a las observaciones anteriores sobre las distintas respuestas de las bandas IR a PP y PE, se puede concluir que el cociente de las dos absorbancias se halla altamente correlacionada con el contenido en etileno. La Figura 9.4 representa la calibración SLR obtenida con los datos del análisis de una serie de mezclas de los dos homopolímeros (PP y PE), que cubre todo el intervalo de composiciones. Se han superpuesto, en la misma figura, puntos experimentales correspondientes a una serie de copolímeros de EP, con el fin de demostrar que la calibración basada en las mezclas es aplicable a los copolímeros. Puede apreciarse que la línea de calibrado se desplaza cuando se utilizan diferentes concentraciones.

#### ***9.4.2. Predicción del porcentaje en peso de etileno mediante MLR***

Con el objeto de superar las limitaciones en la exactitud, señaladas en la sección anterior, causadas por los amplios intervalos de concentración y la variedad en la composición química de las muestras, se decidió desarrollar modelos más complejos. Los parámetros de los modelos se obtuvieron mediante MLR, a partir de datos experimentales de distintas muestras de referencia.



**Figura 9.4.** Rectas de calibrado (SLR) correspondientes al cociente de las señales de absorbancia obtenidas con un conjunto de mezclas de homopolímeros de PP y PE. Se representan resultados provenientes de dos niveles de concentración: alta (2 mg/mL, ●) y baja (0.3 mg/mL, ■). Se han superpuesto las señales de los copolímeros de EP a niveles de concentración altos (○) y bajos (□).

Se llevó a cabo un diseño experimental que incluía las muestras de calibración y de validación, en un amplio intervalo de concentraciones y composiciones químicas, representativas de los productos de interés industrial y de las condiciones de análisis típicas en la técnica CRYSTEX. Se cubrió un contenido en etileno en el intervalo 0–52%, mientras que la concentración varió entre 0.18 y 3.15 mg/mL. Se prepararon tres niveles en cada una de estas dos variables, para permitir el ajuste de términos de segundo orden en los modelos. El conjunto de calibración consistió en 14 muestras en total, que incluían seis réplicas (análisis por triplicado para dos de las muestras de entrenamiento). Se utilizaron dos conjuntos de validación con siete puntos independientes. La función del primero era comprobar el funcionamiento de los diferentes modelos dentro del intervalo del conjunto de calibración, y la del segundo comprobar la capacidad para predecir valores exactos fuera del intervalo cubierto por el conjunto de calibración. El orden de las experiencias fue aleatorio, y los análisis se llevaron a cabo a lo largo de varios días consecutivos, procesando conjuntos de tres muestras simultáneamente. Los detalles de los conjuntos de muestras se indican en las Tablas 9.1 y 9.2.

Se consideraron dos series de modelos. La primera serie (serie A) se dedicó específicamente a la determinación de C2%, utilizando CH<sub>3</sub>/1000TC como variable intermedia. El objeto de la segunda serie (serie B) fue estudiar la determinación de la concentración total en la mezcla, ya sea directamente (B1), o a través de la determinación de la concentración de cada uno de los dos componentes (etileno y propileno) en las mezclas o en los copolímeros (B2 y B3). La Tabla 9.3 recoge los modelos ensayados.

**Tabla 9.1.** Descripción del conjunto de calibración.

Muestra	C2% nominal	Peso (mg) en 50 mL			Concentración nominal (mg/mL)
		Total	PP	PE	
Homopolímero de PP	0.0	10.0	—	—	0.180
ASTM #1	40.1	10.0	—	—	0.180
ASTM #2	52.4	10.0	—	—	0.180
ASTM #2	52.4	10.0	—	—	0.180
ASTM #2	52.4	10.0	—	—	0.180
ASTM #2	52.4	10.0	—	—	0.180
Homopolímero de PP	0.0	87.5	—	—	1.575
ASTM #2	52.4	87.5	—	—	1.575
Homopolímero de PP	0.0	175.0	—	—	3.150
ASTM #1	40.1	175.0	—	—	3.150
ASTM #2	52.4	175.0	—	—	3.150
ASTM #2	52.4	175.0	—	—	3.150
ASTM #2	52.4	175.0	—	—	3.150
ASTM #2	52.4	175.0	—	—	3.150

**Tabla 9.2.** Descripción de los conjuntos de validación.<sup>a</sup>

Muestra	C2% nominal	Peso (mg) en 50 mL			Concentración nominal (mg/mL)
		Total	PP	PE	
<b>Conjunto de validación 1</b>					
Mezcla PP/PE	50.0	10.0	5	5	0.180
Homopolímero de PP	0.0	50.0	—	—	0.900
Mezcla PP/PE	10.0	50.0	45	5	0.900
ASTM #1	40.1	50.0	—	—	0.900
ASTM #2	52.4	50.0	—	—	0.900
Mezcla PP/PE	50.0	87.5	43.75	43.75	1.575
Mezcla PP/PE	10.0	100.0	90	10	1.800
<b>Conjunto de validación 2</b>					
ASTM #10	77.5	10.0	—	—	0.180
ASTM #10	77.5	87.5	—	—	1.575
Mezcla PP/PE	10.0	200.0	180	20	3.600
Homopolímero de PP	0.0	250.0	—	—	4.500
Mezcla PP/PE	50.0	250.0	125	125	4.500
ASTM #2	52.4	250.0	—	—	4.500
ASTM #10	77.5	250.0	—	—	4.500

<sup>a</sup> El conjunto de validación 2 excede el intervalo cubierto por el conjunto de calibración.

**Tabla 9.3.** Modelos ensayados en este trabajo.

Variable calculada <sup>a</sup>	Modelo	Número de parámetros	d.f. lof <sup>b</sup>
A1 C2%	a + b ratio	2	6
A2 C2%	a + b Abs <sub>CH<sub>3</sub></sub> + c ratio	3	5
A3 C2%	a + b Abs <sub>CH</sub> + c ratio	3	5
A4 C2%	a + b Abs <sub>CH</sub> + c Abs <sub>CH<sub>3</sub></sub> + d ratio	4	4
B1 C <sub>total</sub>	b Abs <sub>CH</sub> + c Abs <sub>CH</sub> <sup>2</sup>	2	6
B2 C <sub>E</sub> , C <sub>P</sub>	b Abs <sub>CH</sub> + c Abs <sub>CH</sub> <sup>2</sup> + d Abs <sub>CH<sub>3</sub></sub> + e Abs <sub>CH<sub>3</sub></sub> <sup>2</sup>	4+4	4
B3 C <sub>E</sub> , C <sub>P</sub>	a + b Abs <sub>CH</sub> + c Abs <sub>CH</sub> <sup>2</sup> + d Abs <sub>CH<sub>3</sub></sub> + e Abs <sub>CH<sub>3</sub></sub> <sup>2</sup> + f Abs <sub>CH</sub> Abs <sub>CH<sub>3</sub></sub>	6+6	2

<sup>a</sup> C2%: Porcentaje en peso de etileno, C<sub>total</sub>: concentración total, C<sub>E</sub>: concentración de etileno,

C<sub>P</sub>: concentración de propileno.

<sup>b</sup> Grados de libertad (*degrees of freedom*, d.f.) para el cálculo de la falta de ajuste (*lack-of-fit*, lof).

ratio: cociente de absorbancias Abs<sub>CH<sub>3</sub></sub>/Abs<sub>CH</sub>

El número de grados de libertad (d.f.) para el cálculo de la falta de ajuste (lof) viene determinado por el número de muestras de calibración ( $n$ ), parámetros en el modelo ( $p$ ) y réplicas ( $r$ ), de la siguiente forma:

$$\text{d.f. lof} = n - p - r \quad (9.1)$$

Los modelos SLR A1 y B1 predicen la composición y la concentración, respectivamente, utilizando datos  $\text{Abs}_{\text{CH}_3}$  y  $\text{Abs}_{\text{CH}}$ . En este trabajo, estos modelos se utilizan como referencia para evaluar el funcionamiento de los modelos MLR. Con este propósito, se calcularon los residuales, los errores de las réplicas y la falta de ajuste [18], junto con el coeficiente de determinación corregido,  $R^2$  [19]. Para ello, se utilizaron los datos del conjunto de calibración, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\text{residual} = \sqrt{\frac{s_{\text{resid}}}{n - p}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - p}} \quad (9.2)$$

$$\text{replicado} = \sqrt{\frac{s_{\text{rep}}}{r}} = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_j - \bar{y}_j)^2}{r}} \quad (9.3)$$

$$\text{lof} = \sqrt{\frac{s_{\text{resid}} - s_{\text{rep}}}{n - p - r}} \quad (9.4)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\left( \frac{s_{\text{resid}}}{n - p} \right)}{\left( \frac{s_{\text{total}}}{n - 1} \right)} \quad (9.5)$$

donde  $y_i$  son los valores nominales para los estándares en el conjunto de calibración,  $\hat{y}_i$  los correspondientes valores predichos por el modelo,  $\hat{y}_j$  los valores predichos a partir de las réplicas, e  $\bar{y}_j$  su valor medio.

También se calcularon los errores de validación, utilizando los dos conjuntos independientes. El primer conjunto consistió en siete muestras dentro del intervalo del conjunto de calibración, mientras que el segundo incluyó muestras fuera de dicho intervalo, con el fin de evaluar la habilidad de los modelos para predecir con exactitud datos extrapolados. Los errores de validación se calcularon de acuerdo a:

$$\text{validación} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{v}} \quad (9.6)$$

donde  $v$  es el número de muestras en el conjunto de validación.

Para la predicción de C2% a partir de las dos señales de absorbancia IR, se probaron cuatro modelos diferentes (modelos A). Éstos contenían de dos a cuatro términos, y consistieron en varias combinaciones lineales de un término constante (*offset*), el cociente de absorbancias IR y, para algunos de ellos (A2 a A4), las señales IR individuales. En la Tabla 9.4, se muestran los errores de calibración y validación obtenidos, así como los valores de  $R^2$ . El modelo con el mayor número de parámetros (A4) mostró el mejor funcionamiento, considerando tanto el valor de  $R^2$  y los errores de calibración (residuales), como la falta de ajuste y el error de validación. El error de validación dentro del intervalo de calibración fue del 0.7%, que debe compararse con el error obtenido utilizando el modelo SLR (1.8%). El modelo MLR proporcionó la mayor exactitud en amplios intervalos de concentración, incluyendo valores altos. Esto permitió incrementar la concentración de la muestra en los análisis, lo que es deseable ya que se traduce en una mejora en la relación señal/ruido y en la disminución del tamaño de la muestra en situaciones de falta de homogeneidad.

**Tabla 9.4.** Errores de calibración y validación para los distintos modelos utilizados en la predicción del contenido en etileno (%) mediante CRYSTEX-IR.

Modelo	d.f. lof	Residual	Replicados	Lack-of-fit	Errores (%)			$R^2$
					Intervalo de validación/calibración	Intervalo de validación extendido	Intervalo de validación	
A1	6	3.75	0.33	5.30	1.80	5.19	0.970	
A2	5	0.67	0.35	0.92	0.78	2.33	0.9990	
A3	5	1.07	0.35	1.54	0.88	2.83	0.998	
A4	4	0.49	0.34	0.65	0.71	1.96	0.9995	
B2	4	1.64	0.37	2.55	2.54	2.12	0.991	
B3	2	2.11	0.28	4.18	1.09	2.90	0.963	

Tal como se muestra en la Tabla 9.4, el error de validación evaluado a partir de un conjunto independiente de 14 muestras, incluyendo los conjuntos de validación 1 y 2 (con niveles de C2% y de concentración fuera del intervalo del conjunto de calibración), fue algo mayor. Este error generalmente ascendió a aproximadamente un 2%, excepto para el modelo más simple A1, que originó un error superior al 5%. Si interesara un intervalo de trabajo más amplio, sería necesario establecer un nuevo conjunto de calibración para evitar la extrapolación de los datos.

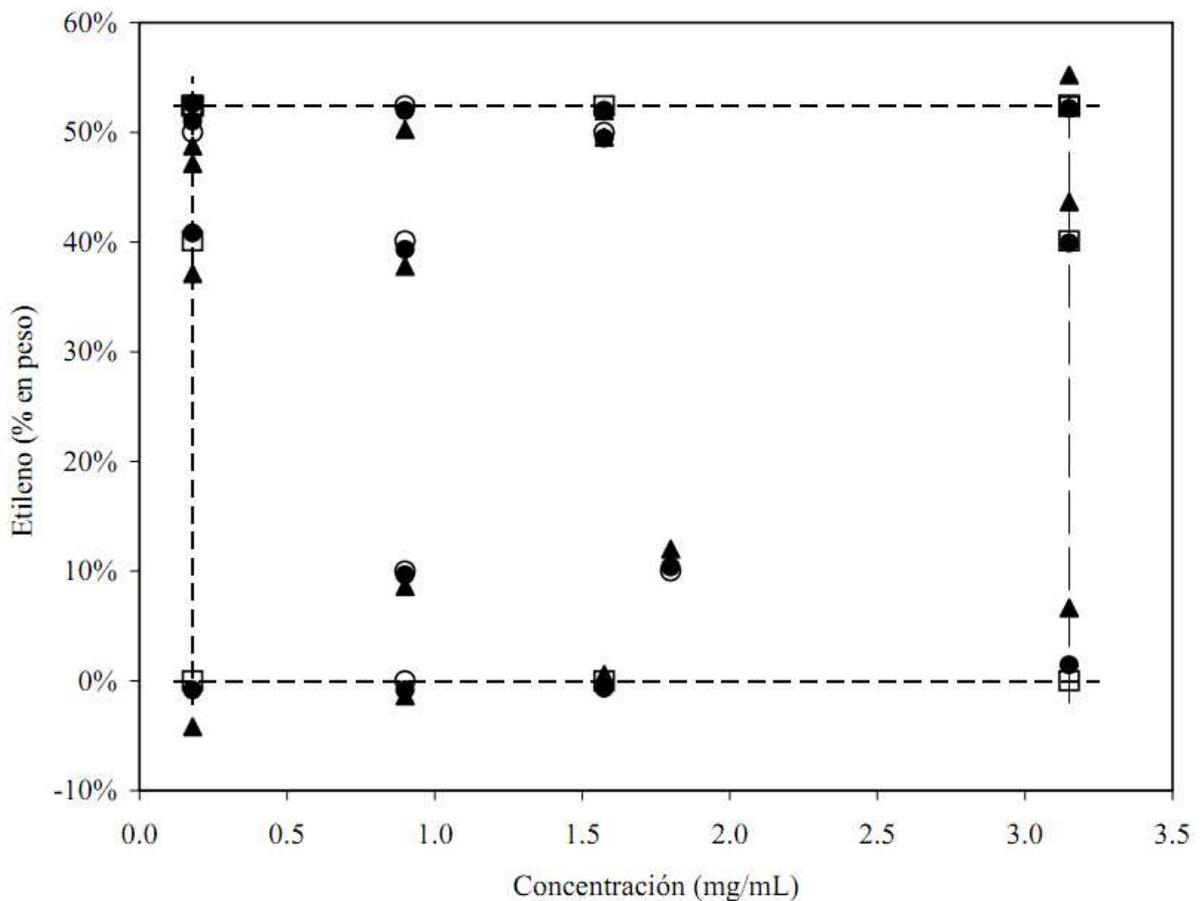
Con el fin de reducir al mínimo el esfuerzo experimental, el número de parámetros en el modelo debería ser tan pequeño como sea posible. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que deben quedar suficientes grados de libertad cuando se va reduciendo el número de muestras de calibración. En este sentido, son preferibles los modelos A2 o A3 (Tabla 9.3), ya que mantienen un número suficiente de grados de libertad para el ajuste del modelo. Los datos de la Tabla 9.4 muestran que se obtiene una mejora sustancial en la exactitud alcanzada con estos modelos, respecto al modelo SLR A1. El error de validación se redujo desde el 1.8% al 0.8% cuando se utilizó el modelo A2. Los coeficientes de determinación señalan al modelo A4 como el mejor (0.9995), pero el valor para A2 también es adecuado (0.9990). Esto contrasta con el valor  $R^2 = 0.97$ , más bajo, para el modelo A1.

Una ventaja adicional del modelo A2 es que no se requiere ningún aumento sustancial en el esfuerzo experimental, ya que sólo contiene un parámetro adicional respecto al modelo A1. La mejora conseguida mediante la adición de otro parámetro más (modelo A4) es marginal. Por lo tanto, con los datos de este estudio, el modelo de tres parámetros (A2) parece ser el que ofrece un mejor compromiso.

En la Figura 9.5, se puede contemplar la representación gráfica de los resultados de C2%, obtenidos con el mejor modelo de tres parámetros (A2), en comparación con el modelo A1. En el gráfico, se han incluido los valores nominales de porcentaje en peso de etileno (C2%) y la concentración para los conjuntos de calibración y de validación (cuadrados y círculos vacíos, respectivamente). El gráfico evidencia un error sistemático para el modelo A1 (triángulos rellenos). Este modelo falla cuando se cubre un amplio intervalo de concentraciones, subestimando y sobreestimando C2% para las concentraciones inferiores y superiores, respectivamente. En contraste, las predicciones con el modelo A2 (círculos rellenos) se encuentran muy cercanas a los valores nominales, en todo el dominio de composición-concentración.

#### ***9.4.3. Predicción de la concentración de las muestras mediante MLR***

La comparación de las Figuras 9.1 y 9.2, que representan modelos SLR para la predicción de la concentración de la muestra a partir de una única banda IR, indican que éstos dependen de la composición química. Es deseable que el modelo no se vea afectado por dicha composición, a fin de mejorar la exactitud en las predicciones de la concentración total de polímero cuando se consideran copolímeros con diversos valores de C2%. Con este objetivo, en este trabajo, se propusieron los modelos B2 y B3 (Tabla 9.3). Estos modelos incluyen términos lineales y de segundo orden de las dos señales de absorbancia IR, así como un término de interacción.



**Figura 9.5.** Valores nominales de porcentaje de etileno (C2%) y concentración total para los conjuntos de calibración (□) y validación (○), junto con los valores de C2% predichos utilizando el modelo SLR A1 (▲), y el modelo MLR A2 (●). Véase el texto y la Tabla 9.2 para más detalles.

La bondad de los modelos se compara en la Tabla 9.5 con la calibración SLR (modelo B1), que es similar al modelo que relaciona la absorbancia  $ABS_{CH}$  con la concentración de PP de la Figura 9.1. Se utilizaron los conjuntos de datos de calibración y validación mostrados en las Tablas 9.1 y 9.2 para ajustar y validar estos modelos.

**Tabla 9.5.** Errores de calibración y validación de los distintos modelos utilizados en la predicción de la concentración total de polímero (mg/mL) mediante CRYSTEX-IR

Modelo	d.f. lof	Residual	Replicados	Lack-of-fit	Errores (%)			$R^2$
					Intervalo de validación/calibración	Intervalo de validación extendido de	Intervalo de validación	
B1	6	0.24	0.014	0.34	0.090	0.23	0.970	
B2	4	0.027	0.012	0.039	0.040	0.17	0.9996	
B3	2	0.012	0.013	0.010	0.034	0.081	0.99993	

Debido al mayor número de parámetros en estos modelos, el número de grados de libertad para realizar la comprobación de la falta de ajuste fue muy limitada. Por lo tanto, sería necesario un conjunto de entrenamiento de mayor tamaño para mejorar la fiabilidad de estos modelos.

Los errores de calibración y validación en la determinación de la concentración total de la muestra, así como los coeficientes de determinación  $R^2$  de los modelos, se indican en la Tabla 9.5. Se observa una reducción significativa en el error de validación, desde 0.09 a 0.034 mg/mL para el mejor modelo MLR, respecto al modelo SLR. El coeficiente de determinación también se incrementó desde 0.970 a más de 0.999 con los modelos B2 y B3, lo que significa que el sistema se describe más adecuadamente con los modelos MLR.

Una ventaja adicional de los modelos más generales B2 y B3 es su capacidad para predecir no sólo la concentración total, sino también las concentraciones individuales de etileno y propileno (Tabla 9.3). Esto permite también una estimación del porcentaje en peso de etileno. Sin embargo, los modelos MLR dirigidos específicamente a la predicción de C2% (A2 a A4) demostraron ser superiores, especialmente respecto a la falta de ajuste (*lof*). Esto puede explicarse por el hecho de que la varianza asociada a la composición química no se halla tan bien representada por las contribuciones separadas de etileno y propileno a la absorbancia. La modelización adecuada del C2% requiere la combinación de  $Abs_{CH_3}$  y  $Abs_{CH}$  (i.e., la adición de un término que considere el cociente de las absorbancias en las dos bandas), tal como aparece en los modelos propuestos para predecir la composición (C2%).

## 9.5. Conclusiones

CRYSTEX, acoplado en línea a un detector IR de doble banda, es una técnica eficaz para la determinación de solubles en xileno, así como del porcentaje de etileno en copolímeros de etileno-propileno. El procedimiento se lleva a cabo con ayuda de un instrumento totalmente automatizado, lo que reduce en gran medida la exposición del operador a disolventes peligrosos, mejora la exactitud y la precisión, y reduce el tiempo total del análisis.

Las condiciones típicas utilizadas en esta técnica (altas concentraciones de muestra), junto con la heterogeneidad química de las muestras de copolímero, pueden crear dificultades a causa del comportamiento no lineal de las respuestas de absorbancia IR. Sin embargo, la exactitud en la determinación de la composición química (C2%) y de la concentración total de polímero puede mejorarse, en gran medida, mediante la aplicación de regresión lineal múltiple. Además, de esta forma, es posible aplicar el método de manera fiable en un amplio intervalo de composiciones y concentraciones. La exactitud de los modelos de regresión lineal simple puede ser más pobre, especialmente en la determinación de C2% en intervalos de concentración amplios.

En este capítulo, se muestra el desarrollo y comparación de una serie de modelos de distinta complejidad, basados en un diseño experimental que cubre los intervalos de concentración y composición de interés industrial. Se propone un modelo de compromiso para predecir directamente el porcentaje en peso de etileno (C2%), que equilibra la exactitud y el esfuerzo experimental. Se ha demostrado que la predicción de la concentración total de la muestra con los modelos MLR, sobre la base de ambas señales de absorbancia IR ( $ABS_{CH}$  y  $Abs_{CH3}$ ), e incluyendo términos de interacción de segundo orden, mejora la

exactitud en comparación con el modelo de banda única SLR. Los resultados de este trabajo fueron validados utilizando estándares de copolímero, en un amplio intervalo de composiciones químicas.

## 9.6. Referencias

- [1] I. Camurati, G. Gioia, F. Piemontesi, S. Tartarini, A. Bonazza, A. Farotti, M. Colonnese, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 101.
- [2] E. de Goede, P. Mallon, H. Pasch, *Macromol. Mater. Eng.* 295 (2010) 366.
- [3] M.J. Caballero, I. Suarez, B. Coto, R. Van Grieken, B. Monrabal, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 122.
- [4] ASTM standard D5492-10, ASTM international, West Conshohocken, PA, 2010, DOI: 10.1520/D5492-10, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [5] ISO standard 6427, 1992, [www.iso.org](http://www.iso.org).
- [6] ASTM standard D3900-05a (2010), ASTM international, West Conshohocken, PA, 2010, DOI: 10.1520/D3900-05AR10, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- [7] M.D. Romero, B. Monrabal, A. Ortín, Pittcon 2001, Nueva Orleans.
- [8] A. Ortín, B. Monrabal, M.D. Romero, *LCGC Europe* 19 (2006, número suplementario Marzo) 32.
- [9] A. Ortín, B. Monrabal, M.D. Romero, ICPC, Houston (EE.UU.), 2006.
- [10] B. Monrabal, *J. Appl. Polym. Sci.* 52 (1994) 491.
- [11] B. Monrabal, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), Wiley, Nueva York, 2000, págs. 8074–8094.
- [12] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, N. Mayo, L. Romero, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 71.

- [13] W.W. Yau, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 29.
- [14] A. Roy, M.D. Miller, D.M. Meunier, A.W. deGroot, W.L. Winniford, F.A. Van Damme, R.J. Pell, J.W. Lyons, *Macromolecules* 43 (2010) 3710.
- [15] Z. Zhang, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 111.
- [16] J.N. Willis, J.L. Dwyer, M.X. Liu, *International GPC Symp.*, Orlando (EE.UU.), 1994, págs. 345–366.
- [17] P.J. DesLauriers, D.C. Rohlfing, E.T. Hsieh, *Polymer* 43 (2002) 259.
- [18] R.G. Brereton, *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, Wiley, Nueva York, 2003.
- [19] G. Ramis Ramos, M.C. García Álvarez-Coque, *Quimiometría*, Síntesis, Madrid, 2001.



## **CAPÍTULO 10**

**DESARROLLO DE UN INSTRUMENTO AUTOMÁTICO  
DE FRACCIONAMIENTO CRUZADO (TREF×GPC) PARA LA  
CARACTERIZACIÓN COMPLETA  
DE LA DISTRIBUCIÓN BIVARIANTE DE POLIOLEFINAS**



### 10.1. Resumen

Se ha desarrollado un instrumento automático compacto para la medida de la distribución bivariante mediante fraccionamiento TREF (*temperature rising elution fractionation*) y posterior análisis de las fracciones mediante GPC (*gel permeation chromatography*). Se describe la configuración del instrumento y sus principios de operación. Se discute también el fraccionamiento TREF de alta resolución de polietileno de alta densidad (*high density polyethylene*, HDPE) y los métodos más rápidos con inyecciones GPC solapadas. Se esbozan futuros desarrollos, tales como la adición de detectores sensibles a la composición química o a la masa molecular, o metodologías alternativas como el uso del acoplamiento inverso, GPC×TREF, para el control de resinas con distribuciones amplias de masas moleculares.

## 10.2. Introducción

Los avances en la investigación de catalizadores y procesos de fabricación para poliolefinas, tales como las tecnologías de múltiples reactores, han dado como resultado productos finales muy complejos, que pueden ser adaptados con exactitud a diferentes aplicaciones, mediante la producción cuidadosa de microestructuras diseñadas en términos de distribución de masa molecular, distribución de composición química, y forma de incorporación del comonomero en función de la masa molecular. Esta tendencia continuará en el futuro, pero hoy día constituye ya un reto para la tecnología de caracterización de poliolefinas, puesto que debe ocuparse de las diferentes distribuciones de un cierto producto y su interdependencia. Se puede conseguir la caracterización completa de la microestructura de las poliolefinas, definiendo una distribución bidimensional en relación a la masa molecular y a la composición química como variables independientes, lo que constituye la denominada distribución bivalente.

Las técnicas de fraccionamiento en una dimensión se han utilizado ampliamente para la determinación de la distribución de masa molecular (*molar mass distribution*, MMD) mediante cromatografía de permeación en gel (GPC, *gel permeation chromatography*) [1], y para la distribución de la composición química (CCD) mediante TREF (*temperature rising elution fractionation*) [2,3], CRYSTAF (*crystallization analysis fractionation*) [3,4], o CEF (*crystallization elution fractionation*) [5]. Con el fin de elucidar las relaciones entre los parámetros estructurales, se han desarrollado diversos métodos que utilizan varios detectores en línea acoplados a técnicas analíticas de una dimensión. Ejemplos de estas técnicas incluyen la determinación de la distribución de comonomero a lo largo de la MMD, utilizando detectores

infrarrojo (IR) de filtros [6] o de transformada de Fourier [7], acoplados a GPC, o la medida de la masa molecular a lo largo de la CCD mediante la adición a instrumentos TREF [8,9] o CRYSTAF [10,11] de detectores sensibles a la masa molecular. A pesar de ser herramientas potentes, dichos métodos no pueden proporcionar toda la información sobre la microestructura de las poliolefinas, ya que se basan en el fraccionamiento de acuerdo a una única distribución microestructural y la medida simultánea de tan sólo valores promedio de la otra distribución, perdiendo así información importante en el proceso.

La medida directa de la distribución bidimensional, la denominada MMD×CCD bivalente, mediante fraccionamiento cruzado, tanto en términos de masa molecular, como de composición química, es la forma más exhaustiva de obtener la definición completa de la microestructura de una poliolefina. Este objetivo puede obtenerse mediante el acoplamiento del fraccionamiento de la CCD mediante TREF y el fraccionamiento de la MMD mediante GPC. El método se puede extender mediante el uso de múltiples detectores situados tras el proceso de fraccionamiento cruzado.

Posiblemente, debido a la falta de instrumentación apropiada y al elevado esfuerzo necesario, este enfoque integral no ha sido ampliamente utilizado hasta recientemente, a pesar de su potencial. El fraccionamiento preparativo, seguido del análisis de las fracciones, ha sido el método preferido para elucidar la distribución bivalente, pero posee el inconveniente de requerir mucho tiempo y ser bastante complejo, por lo que se necesitan varios días o semanas hasta disponer de los resultados. Wild et al. proporcionaron una descripción de este método y de su aplicación[12]: el método se inicia con un fraccionamiento preparativo mediante TREF, seguido del análisis de las fracciones mediante GPC fuera de línea. Nakano y Goto realizaron el primer intento para

automatizar un sistema analítico mediante fraccionamiento cruzado de poliolefinas [13], en el que combinaron un instrumento de fraccionamiento por cristalización con un GPC comercial. También se ha descrito un instrumento de fraccionamiento cruzado no comercial *in-house* [14], que incrementa su rendimiento mediante el uso de hornos múltiples de TREF.

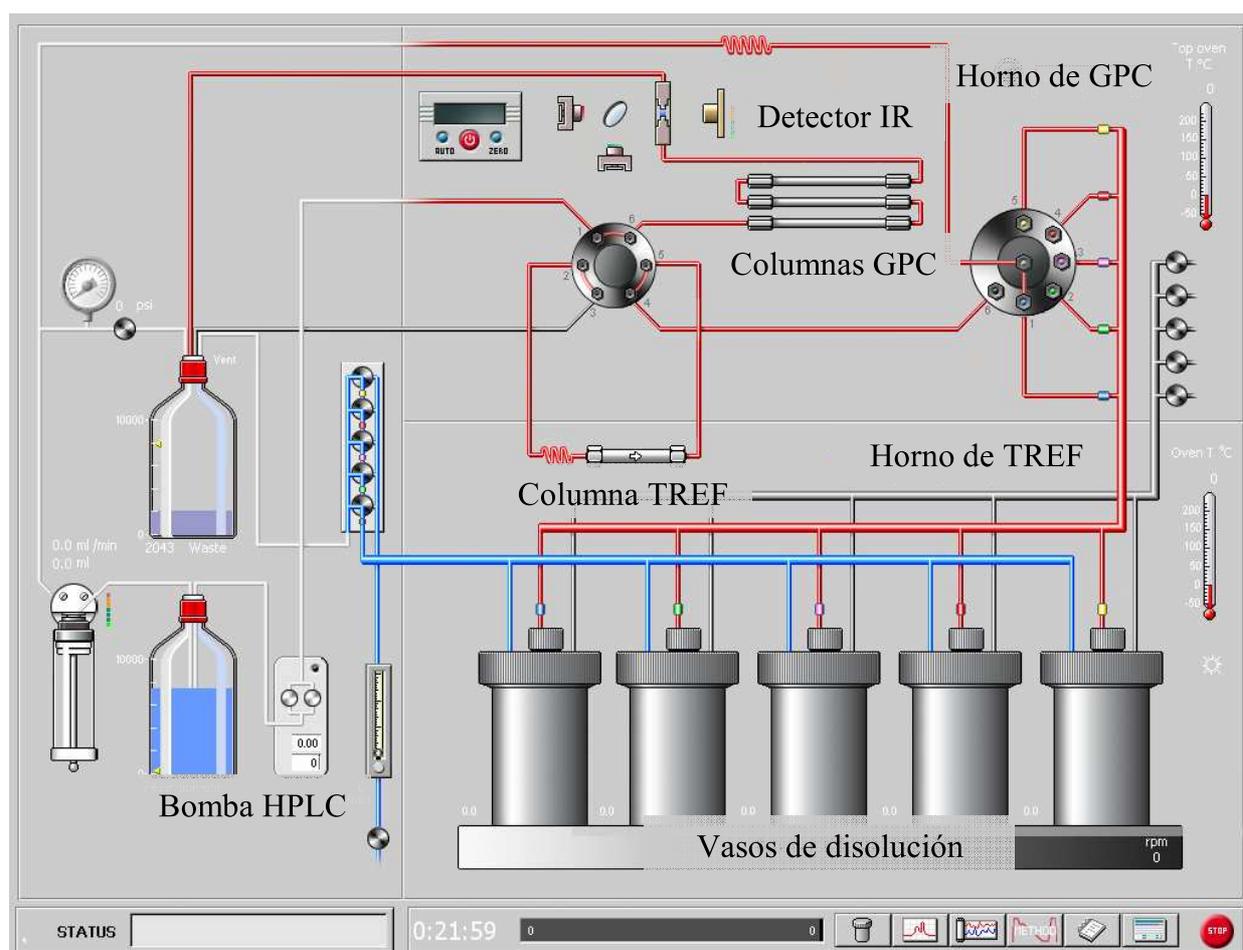
Más recientemente, se ha desarrollado un nuevo instrumento de sobremesa, completamente automatizado, para el fraccionamiento cruzado de poliolefinas, basado en la combinación de un sistema TREF de alta resolución (TREF-300, Polymer Char, Paterna, Valencia) con un subsistema compacto de GPC a medida, construido con un horno isotérmico para albergar las columnas y los detectores [15]. El procedimiento estándar para conseguir el fraccionamiento cruzado de las muestras de polímero consiste en el fraccionamiento TREF realizado en etapas discontinuas isoterma y el posterior análisis mediante GPC en línea de las fracciones TREF y detección IR del polímero. En este capítulo, se proporcionan detalles sobre la configuración del instrumento, sus principios de operación y de procesamiento de los datos, junto con diversos ejemplos de aplicación.

### **10.3. Parte experimental**

#### ***10.3.1. Descripción de la instrumentación y funcionamiento***

En la Figura 10.1, se muestra un diagrama esquemático del nuevo instrumento de fraccionamiento cruzado. Se construyó modificando el diseño de una unidad del instrumento TREF-300, que incorpora un horno para la preparación de la muestra, utilizado también como horno de columna TREF de alta precisión. Otros componentes son una bomba de jeringa, una bomba de

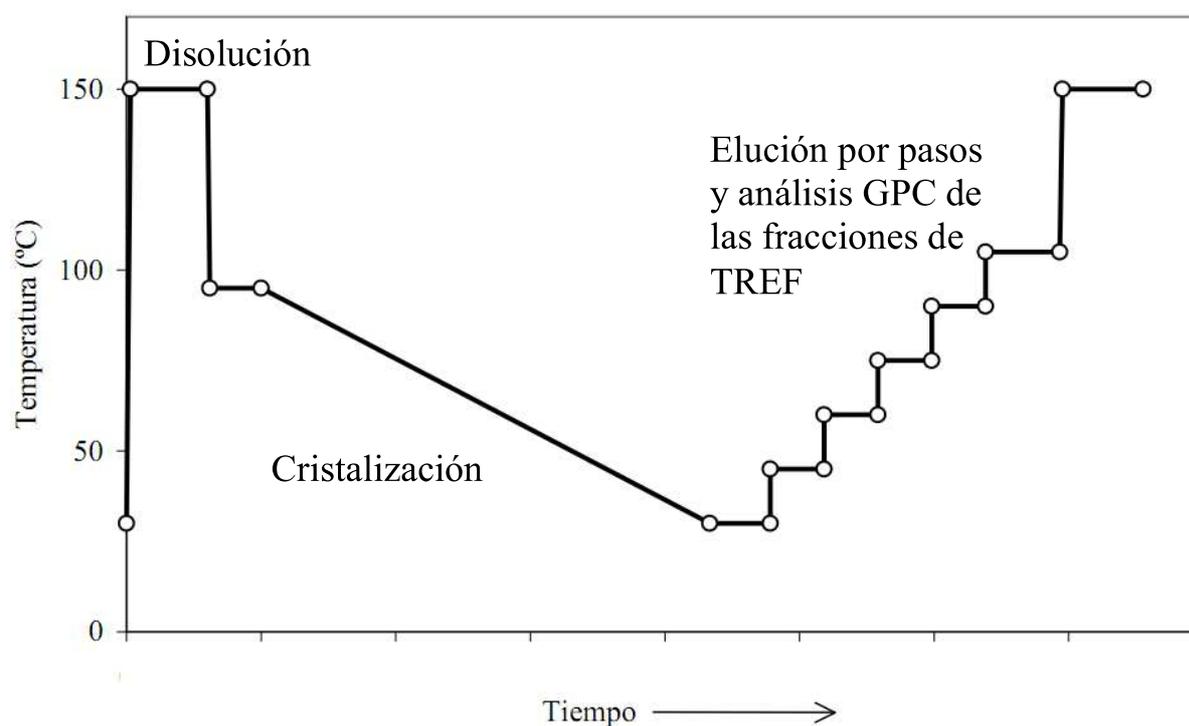
HPLC, el horno isotérmico de alta temperatura (horno GPC) en el que se instalan la válvula de inyección, una válvula selectora multiposición y el conjunto de columnas de GPC. Se emplea como detector de concentración, un detector IR de banda dual IR4 (Polymer Char).



**Figura 10.1.** Esquema del nuevo instrumento de fraccionamiento cruzado automatizado. La válvula de inyección se muestra en la posición de carga; la posición de inyección es la contraria, conectando la bomba a la columna TREF, y a continuación, a las columnas de GPC.

En el interior del horno TREF, se introduce un conjunto de cinco vasos de acero inoxidable, con cierres estancos, filtros internos y barras de agitación magnética, para disolver hasta cinco muestras distintas, que se analizan de forma secuencial. Se añade disolvente a los vasos a través de una bomba de jeringa, mientras que el horno TREF se calienta generalmente a 150°C. Una vez disuelta totalmente la muestra de polímero, se toma una alícuota del vaso a través de su filtro interno y se carga en la columna TREF, utilizando de nuevo la bomba de jeringa, moviendo la válvula de inyección a la posición de carga. Dependiendo de la heterogeneidad de la muestra y del número de fracciones necesarias, se inyecta por lo general, de 1 a 3 mg del material en la columna TREF.

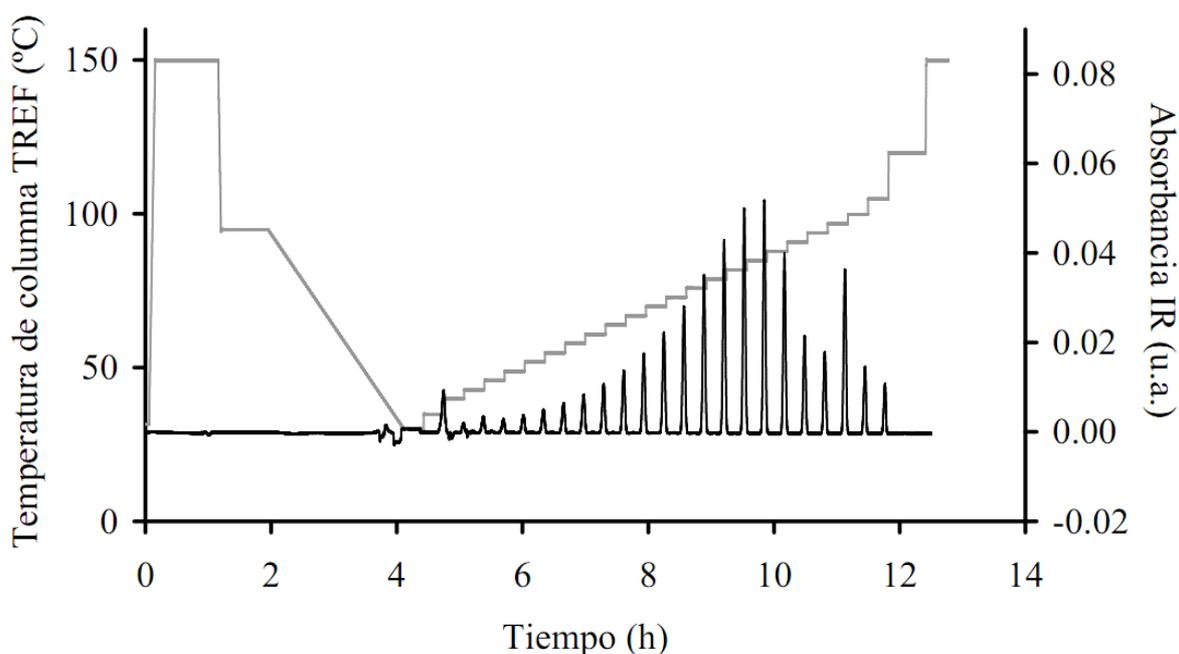
El polímero en la columna TREF es, a continuación, cristalizado, por lo general a una velocidad de enfriamiento de 0.5°C/min, sin flujo de disolvente, manteniendo la válvula de inyección en la posición de carga durante el proceso de cristalización. Mientras tanto, se mantiene un pequeño flujo de mantenimiento de disolvente, a través de las columnas GPC. El caudal se incrementa, generalmente a 1.0 mL/min, durante un tiempo de estabilización pre-definido, previamente a la primera inyección. La Figura 10.2 muestra un perfil típico de temperatura en el horno TREF, a lo largo del análisis por fraccionamiento cruzado, en el que se identifican las etapas de disolución, cristalización y elución.



**Figura 10.2.** Perfil de temperatura en el horno TREF durante un experimento típico de fraccionamiento cruzado, con indicación de los diferentes procesos.

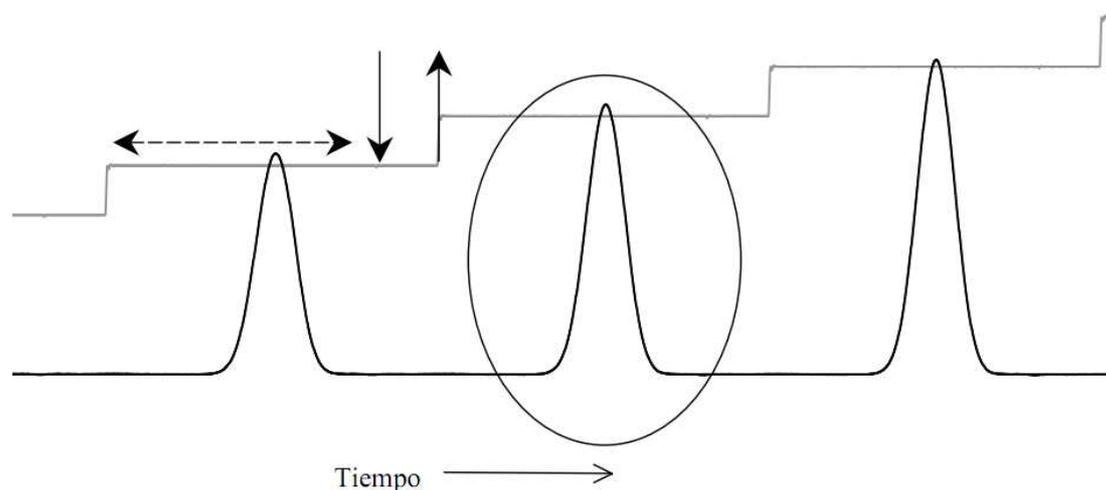
Una vez que el polímero ha cristalizado y las fracciones con diferente cristalinidad se han segregado en la columna TREF, se sigue un proceso de elución discontinua en etapas de temperatura creciente. A cada temperatura, y después de un cierto tiempo de disolución, la válvula de inyección cambia a la posición de inyección, con el fin de permitir que el disolvente eluya el polímero disuelto de la columna TREF. Una vez que la fracción es eluida, la válvula de inyección cambia de nuevo a la posición de carga, con lo que el flujo a través de la columna TREF se detiene. Entonces, la temperatura del horno se incrementa para iniciar la disolución de la fracción que será eluida en la siguiente etapa.

Siguiendo este proceso, se inyectan diferentes fracciones TREF con cristalinidad creciente en las columnas de GPC, donde se fraccionan esta vez de acuerdo a su masa molecular. Se utiliza un detector IR para monitorizar los cromatogramas finales de forma continua, como se muestra en la Figura 10.3, donde se representa gráficamente la señal bruta del detector y la temperatura del horno para un experimento real. Debe tenerse en cuenta que cada uno de los picos en la señal del detector IR es de hecho un cromatograma GPC completo de una de las fracciones TREF. Por lo tanto, se obtiene la MMD de cada fracción homogénea de la CCD.



**Figura 10.3.** Señal del detector IR (línea negra) y temperatura de columna TREF (línea gris), recogidas durante una experiencia completa de fraccionamiento cruzado.

Los procesos de disolución y de inyección se ilustran en la Figura 10.4, con una vista ampliada de las señales de temperatura y absorbancia IR registradas. La flecha horizontal discontinua indica el tiempo de disolución de la fracción del polímero dentro de la columna TREF. La flecha continua hacia abajo muestra el momento de la inyección. El disolvente fluye a través de la columna TREF durante un tiempo lo suficientemente largo como para eluir todas las especies disueltas hasta esa temperatura. Tras esto, la válvula de inyección se cierra, como indica la flecha continua hacia arriba.

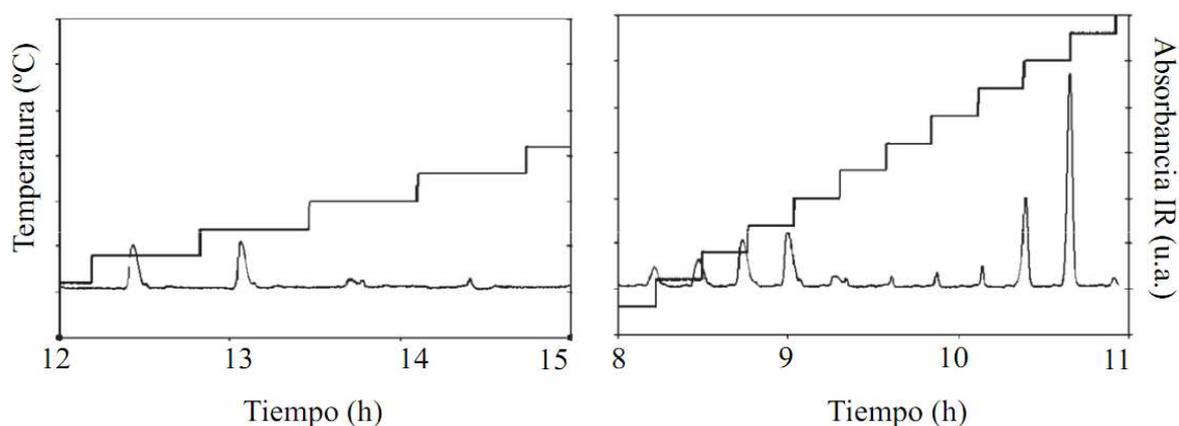


**Figura 10.4.** Detalles del proceso de inyección. Ver texto para conocer más detalles.

En ese momento, la temperatura del horno TREF se incrementa a la de la siguiente etapa de fraccionamiento. Mientras tanto, la fracción TREF del polímero recién eluida, viaja a través de las columnas GPC, siendo fraccionada respecto a la masa molecular, y produciendo el pico en la señal del detector IR indicado por el círculo en la Figura 10.4. Este proceso se repite para todas las

fracciones programadas, a temperaturas crecientes hasta que se da por finalizado el fraccionamiento.

Se ha implementado una interesante mejora en el sistema para permitir la inyección de una fracción, antes de que la anterior haya salido completamente de las columnas de GPC, con lo que se reduce el tiempo de análisis global. De esta manera se solapan en el tiempo dos inyecciones consecutivas, sin producirse interferencia entre ellas debido al gran volumen intersticial de las columnas GPC. En la Figura 10.5, se proporciona una comparación directa de los análisis de inyección estándar y solapada. En un período de tres horas, sólo se analizan cuatro fracciones TREF en el primer caso, mientras que hasta once fracciones pueden ser analizadas cuando se solapan las inyecciones. Esta característica puede explotarse, ya sea para reducir el tiempo del fraccionamiento cruzado, ya para incrementar la resolución del método generando más fracciones TREF en un cierto tiempo. No se observa pérdida de calidad en los resultados utilizando este método, probablemente debido a la baja concentración de las fracciones efectivamente inyectadas en las columnas de GPC, y también debido a la estabilidad del detector IR a lo largo del proceso de inyección múltiple.

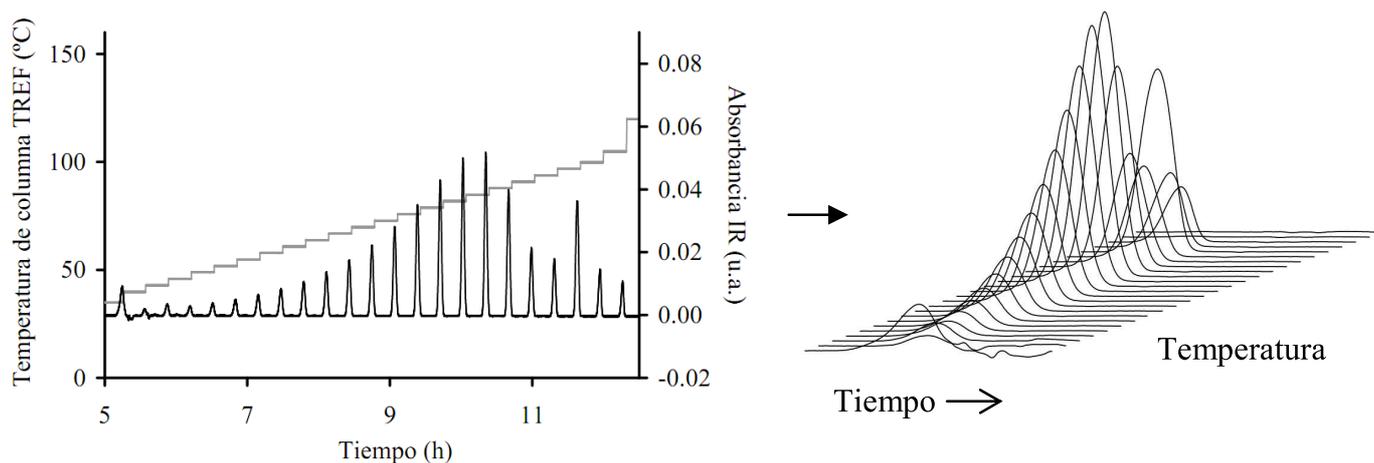


**Figura 10.5.** Comparación de las inyecciones de GPC estándar (izquierda) con las inyecciones solapadas (derecha). En un período de tres horas, se analiza un mayor número de fracciones en el segundo caso, por lo que el tiempo de análisis es inferior, o bien la resolución (dada por el número de fracciones total) es superior.

### 10.3.2. Procesamiento de los datos

El detector IR genera una señal continua, de la que el software separa automáticamente los cromatogramas individuales sincronizados por la señal de inyección. Este proceso puede visualizarse en la Figura 10.6. La serie de cromatogramas brutos, junto con sus temperaturas de elución, se almacenan en un fichero de datos brutos para ser posteriormente procesados. Cada cromatograma se corrige respecto a su línea base y se integra, con el fin de obtener la MMD sobre la base de una curva de calibrado para las columnas de GPC obtenida con estándares de poliestireno. El calibrado se genera previamente mediante la inyección de un conjunto de mezclas de poliestirenos de distribución estrecha en las columnas de GPC, siguiendo el mismo proceso

de inyección que para el análisis por fraccionamiento cruzado, y usando la columna TREF como bucle de inyección. Las diferentes masas moleculares promedio se pueden calcular tras haber adquirido la MMD, como promedio en peso, en número y promedio  $z$  ( $M_w$ ,  $M_n$ ,  $M_z$ ), junto con el índice de polidispersidad (*polydispersity index*, PDI). También se calcula la fracción de masa a cada temperatura, comparando el área de cada cromatograma con el área total.



**Figura 10.6.** Señal IR continua bruta (izquierda) y cromatogramas separados (derecha), obtenidos en la primera etapa del procesado de los datos de fraccionamiento cruzado.

El conjunto de las MMD medidas a diferentes temperaturas se combina con sus respectivas fracciones de masa para generar un diagrama tridimensional, que representa la distribución bivariante composición/masa molecular de la muestra. En esta etapa, se utilizan algoritmos de interpolación numérica tipo

*splines* cúbicos con suavizado (*smoothing cubic splines*), en un método similar al descrito por Nakano y Goto [13]. También se recupera la MMD de la muestra completa como la suma ponderada de la MMD de las fracciones individuales, de acuerdo con sus fracciones en peso. La reconstrucción de los perfiles TREF de la totalidad de la muestra es un proceso más complejo. Se obtiene, en primer lugar, una tabla con la fracción en peso acumulada a cada temperatura del fraccionamiento, mediante las sucesivas sumas de áreas de los cromatogramas, desde la temperatura inicial. El primer valor de dicha tabla es la llamada fracción soluble (la que se disuelve a la menor temperatura), y el último punto representa el peso total recuperado. Los valores se normalizan para que la suma total sea el 100%. Estos puntos se representan en función de la temperatura y se ajusta una curva suavizada mediante el algoritmo de interpolación de *splines* cúbicos. El resultado es una representación del resultado TREF como curva de fracción en peso acumulada. El perfil TREF reconstruido, asimilable a una distribución de composiciones químicas, se obtiene como la primera derivada de la línea que interpola los puntos discretos de la curva de fracción en peso acumulada.

#### **10.4. Resultados y discusión**

A fin de demostrar el funcionamiento del nuevo instrumento de fraccionamiento cruzado, mostrando su uso potencial, se analizó una serie de muestras de polietileno. Los resultados se presentan en esta sección. Las condiciones estándar de fraccionamiento cruzado empleadas se resumen en la Tabla 10.1, y resultan en un tiempo de análisis total de aproximadamente 11 horas por muestra, considerando un número razonable de fracciones y una resolución muy aceptable.

**Tabla 10.1.** Condiciones estándar para el análisis mediante fraccionamiento cruzado de muestras de polietileno.

Disolvente	<i>o</i> -Diclorobenceno con 300 µg/mL de antioxidante (butil-hidroxitolueno)
Disolución	60 min a 150°C y agitación a 200 rpm en vasos estancos de acero
Masa de muestra introducida en la columna TREF	1.6 mg
Velocidad de cristalización	0.5°C/min
Elución	24 fracciones en el intervalo 40–120°C, con incrementos de 3°C, inyecciones GPC solapadas con 19 min entre cada inyección
Caudal en el GPC	1 mL/min
Conjunto de columnas GPC	3 columnas PLGel Olexis de 13 µm (Polymer Laboratories Inc.)

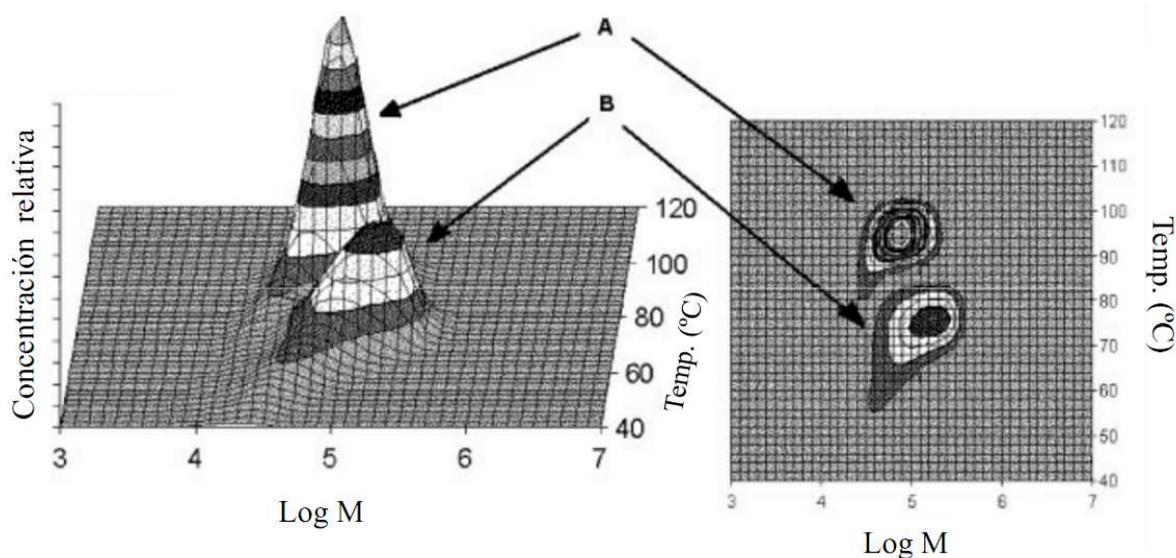
#### 10.4.1. Análisis de mezclas

Se analizó, en primer lugar, una mezcla de dos componentes de polietilenos sintetizados utilizando un catalizador de centro activo único (*single site catalyst*, SSC), para evaluar la resolución del método. La descripción de los componentes en la mezcla se resume en la Tabla 10.2.

**Tabla 10.2.** Descripción de una mezcla de componentes de polietileno tipo SSC.

Componente	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Índice de fluidez ( <i>melt index</i> , MI)	Porcentaje en masa
A	0.957	19.6	50
B	0.921	0.25	50

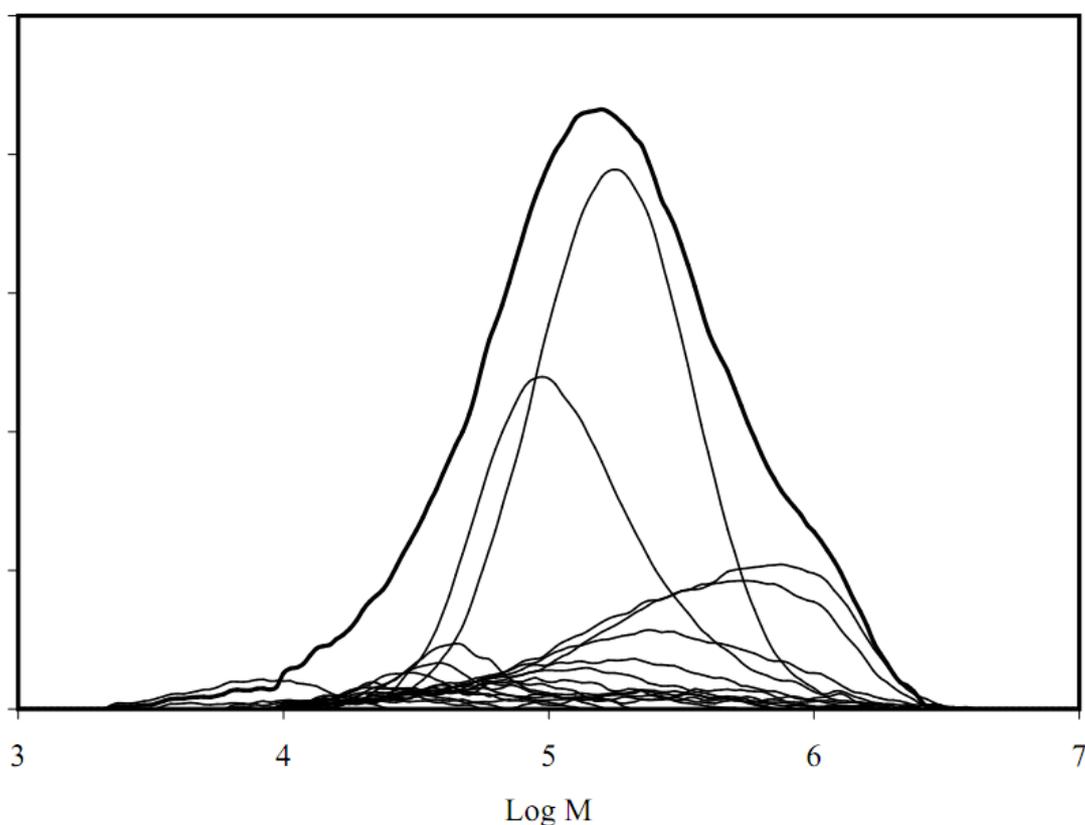
En la Figura 10.7, se muestra una vista del diagrama tridimensional de la distribución bivalente para la mezcla analizada, junto con su gráfico de contorno. Los valores representados en el eje que representa las masas moleculares ( $\text{Log } M$ ) se obtuvieron con la curva de calibrado de GPC, mientras que el eje de temperatura corresponde a las temperaturas de elución de las diferentes fracciones TREF. La temperatura de elución se puede relacionar con el contenido de comonomero, teniendo en cuenta que los materiales altamente cristalinos eluyen a alta temperatura y poseen poco o ningún comonomero, mientras que niveles crecientes de comonomero reducen la cristalinidad y originan temperaturas TREF más bajas. La altura del diagrama de superficie representa la absorbancia IR relativa, directamente relacionada con la concentración para cada punto masa molecular/temperatura, por lo que representa la cantidad relativa de material con una determinada masa molecular y que eluye a una cierta temperatura.



**Figura 10.7.** Gráfico tridimensional de superficie (izquierda) y gráfico bidimensional de contorno (derecha) de una mezcla de polietilenos tipo SSC.

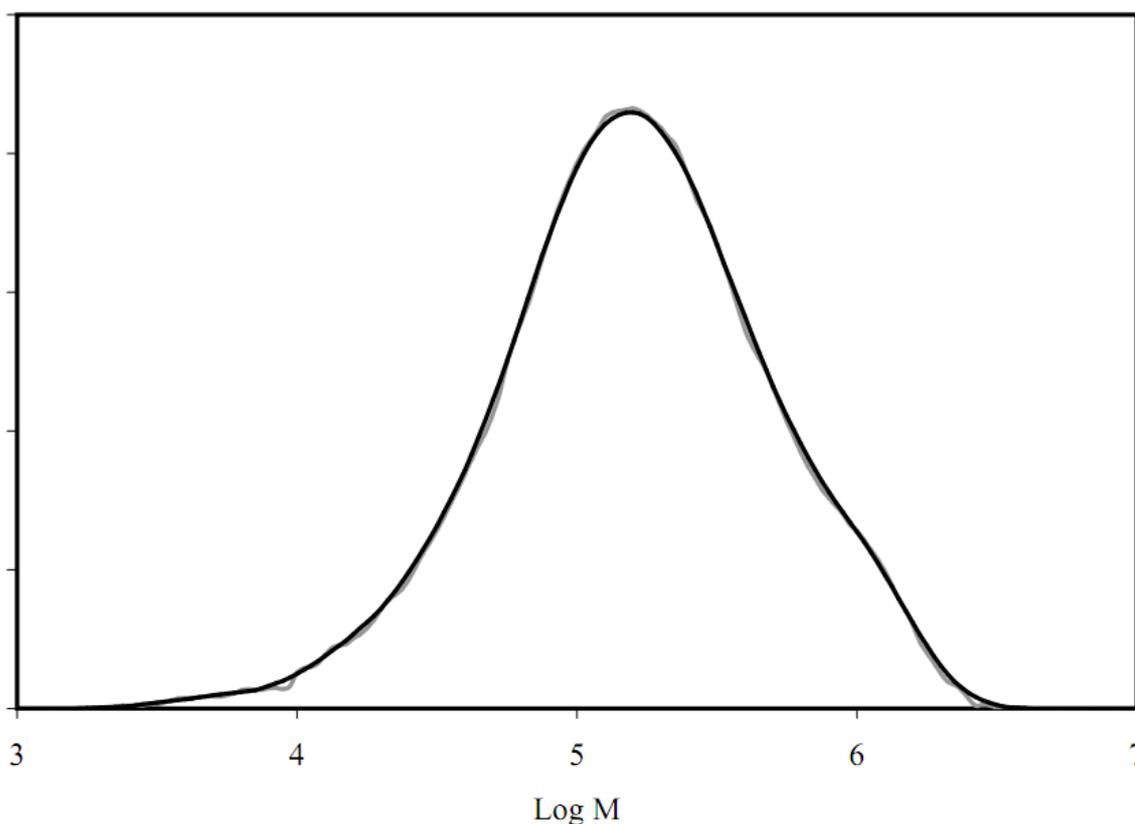
El gráfico tridimensional izquierdo de la Figura 10.7 da una primera idea de la separación y de las principales características estructurales de la mezcla de los dos componentes, así como de sus proporciones relativas. El componente A tiene una temperatura de elución de alrededor de  $95^{\circ}\text{C}$ , superior a la del componente B de menor densidad, mientras que su masa molecular se desplaza a valores inferiores, como se esperaba de sus respectivos índices de fluidez (*melt index*, MI, ver Tabla 10.2). Además, el componente A posee una distribución de composiciones más estrecha, lo que origina un pico tridimensional más elevado. Se puede apreciar también una cierta cola en ambos componentes en la dirección de temperaturas TREF y masas moleculares más pequeñas. Este último efecto, así como las posiciones relativas en el plano Temperatura / Log  $M$ , se pueden ver más claramente en el gráfico de contorno (a la derecha en la Figura 10.7).

La MMD de las fracciones, ponderada en función de sus cantidades relativas, se representa en la Figura 10.8 (líneas finas), mientras que la suma de todas las fracciones, que constituye la distribución de la muestra entera, se indica con una línea más gruesa en la misma figura.



**Figura 10.8.** Curvas MMD ponderadas, obtenidas para todas las fracciones medidas a cada temperatura de elución (líneas finas), superpuestas con la MMD recuperada de la mezcla de polietileno (línea más gruesa).

Con propósitos comparativos, y con el fin de validar el procedimiento seguido para recuperar la MMD original a partir de las fracciones, se llevó a cabo un análisis especial en el que toda la muestra se inyectó desde la columna TREF a las columnas de GPC, de la misma forma que se hizo con las fracciones. De esta forma, se realizó un análisis de GPC directo de la totalidad de la muestra, sin fraccionamiento por temperaturas. La MMD aparece en la Figura 10.9, junto a la MMD recuperada.

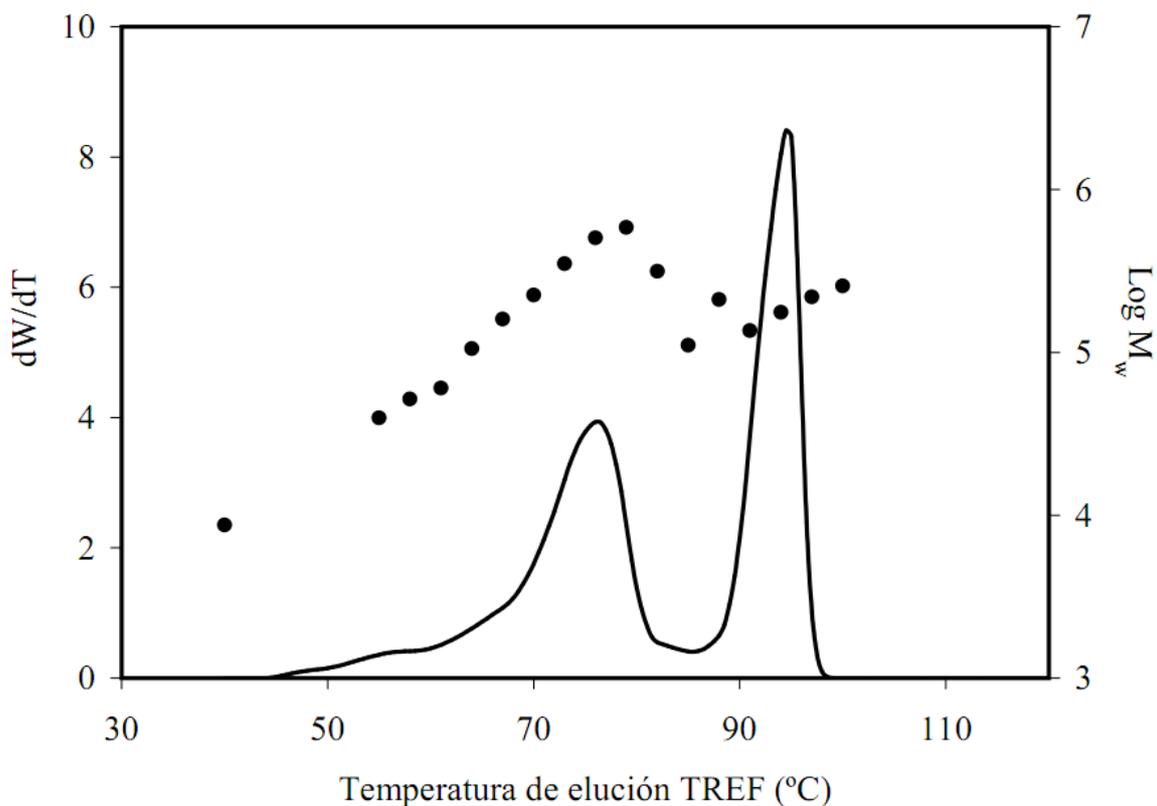


**Figura 10.9.** MMD obtenida directamente correspondiente a la mezcla de polietileno completa (línea negra), representada junto a la MMD recuperada tras el proceso de fraccionamiento cruzado (línea gris). La superposición es casi perfecta.

Dado el número de fracciones individuales que se midieron e integraron de forma independiente, la concordancia de los dos resultados es muy notable y confirma que tanto el análisis como el posterior tratamiento de los datos son correctos. En todo caso, se aprecia que la medida recuperada por adición de todas las fracciones es algo más ruidosa.

Como se indicó en la Sección 10.3, la distribución de la composición química se obtiene mediante la reconstrucción del perfil TREF, a partir de las masas de las fracciones recuperadas individualmente. Esta curva, expresada como diferencial de peso por diferencial de temperatura ( $dW/dT$ ) frente a la temperatura de elución TREF, se presenta en la Figura 10.10, en la que puede apreciarse claramente la mayor resolución conseguida en esta dimensión de composición, en comparación con la resolución en la dimensión de la masa molecular. La alta calidad de la curva TREF recuperada es del todo comparable a la obtenida directamente mediante un equipo TREF analítico.

En la Figura 10.10, también se ha representado la masa molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de las fracciones, en función de la distribución de la composición química. En el ejemplo presentado, se observa cómo el material de alta densidad (pico de temperatura TREF más elevada) tiene una masa molecular más baja que el de menor densidad (temperatura TREF más baja). Al mismo tiempo, se observa para ambos materiales que hay una tendencia a la disminución de la masa molecular con el incremento en el contenido de comonomero (disminución de la temperatura de elución TREF).

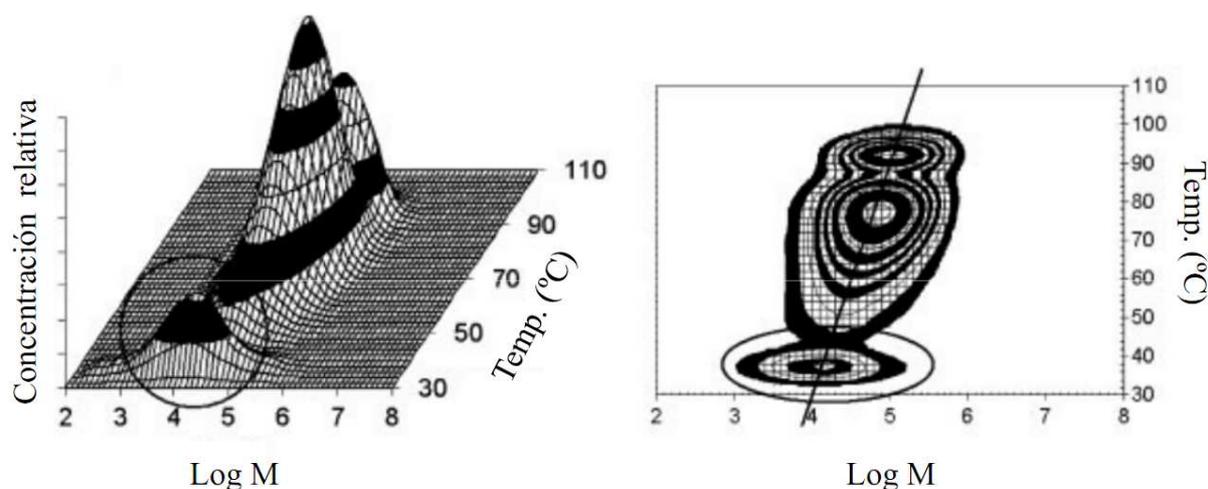


**Figura 10.10.** Perfil TREF reconstruido (línea continua) sobre la base de las fracciones en peso recogidas para cada temperatura de elución, y masa molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de las fracciones individuales (puntos), en función de sus temperaturas de elución.

Se puede obtener una información similar mediante el acoplamiento a detectores sensibles a la masa molecular, como el de dispersión de luz láser o un viscosímetro [9–11]. Sin embargo, esta información es mucho más evidente en la superficie tridimensional y gráficos de contorno, que sólo pueden ser medidos directamente mediante la técnica de fraccionamiento cruzado. Es importante hacer hincapié en la gran ventaja de disponer de la MMD completa a cada temperatura de elución, lo que permite la determinación no sólo de valores de masa molecular promedios, sino de la polidispersidad y de otros parámetros de interés.

### 10.4.2. Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

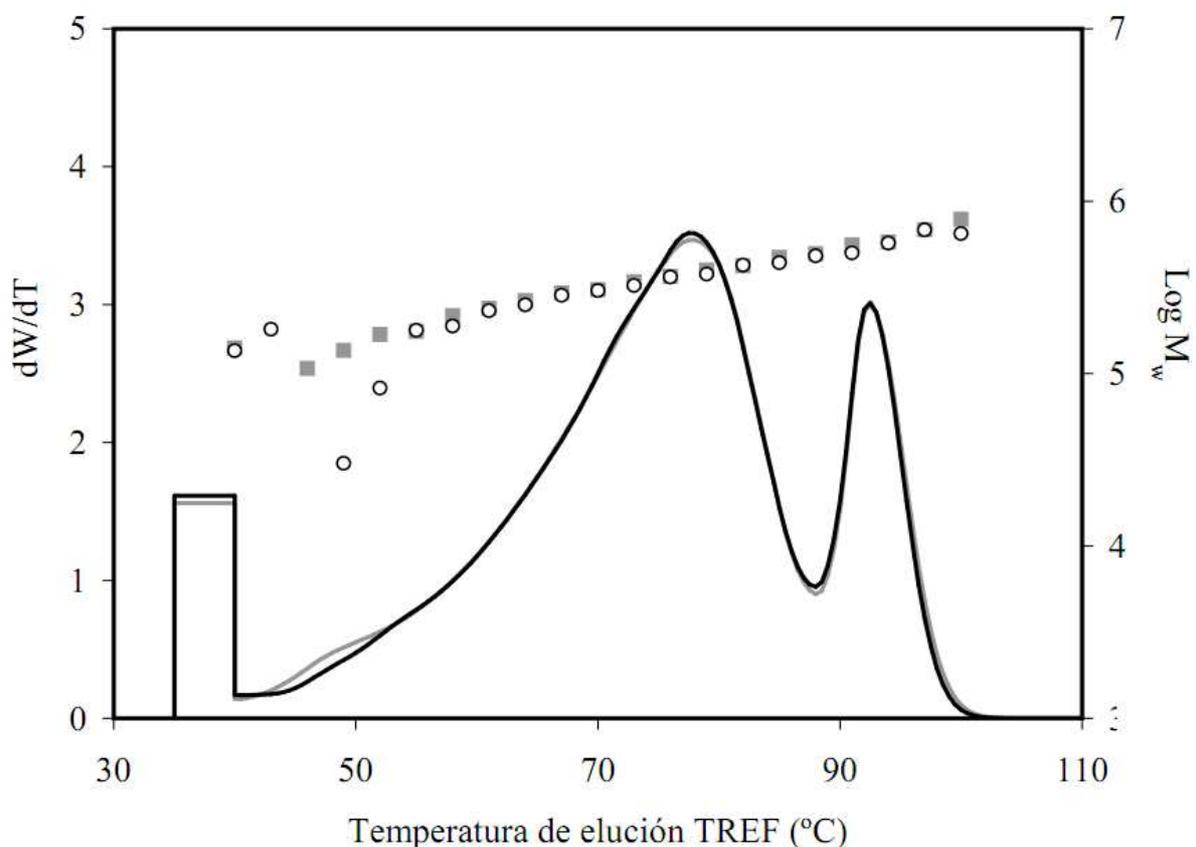
Se analizó un LLDPE (*linear low density polyethylene*) comercial con el instrumento de fraccionamiento cruzado descrito, utilizando las mismas condiciones resumidas en la Tabla 10.1. La superficie tridimensional y los gráficos de contorno se presentan en la Figura 10.11



**Figura 10.11.** Gráfico tridimensional de superficie (izquierda) y gráfico bidimensional de contorno (derecha) de una muestra de LLDPE, incluyendo la representación de la fracción soluble como un pico separado (resaltado con un círculo). Se ha añadido una línea de tendencia al gráfico de contorno para indicar la relación lineal observada entre la temperatura de elución y la masa molecular.

En este caso, la fracción soluble, que asciende a aproximadamente al 5% en peso de la muestra, se representa como un pico separado suavizado. El gráfico de contorno claramente muestra la dependencia directa de la temperatura de elución TREF con la masa molecular, de acuerdo con publicaciones anteriores [12], lo que demuestra la relativamente mayor incorporación del comonomero

en las cadenas de polímero más cortas, mientras que a las fracciones con menor cantidad de comonomero les corresponde una masa molecular más elevada, siendo las cadenas libres de comonomero (a las que en ocasiones se les denomina homopolímero) las de mayor masa molecular. Estas observaciones pueden confirmarse en el gráfico TREF reconstruido, superpuesto con la masa molecular (valor  $M_w$ ) de las fracciones, tal como se presenta en la Figura 10.12.



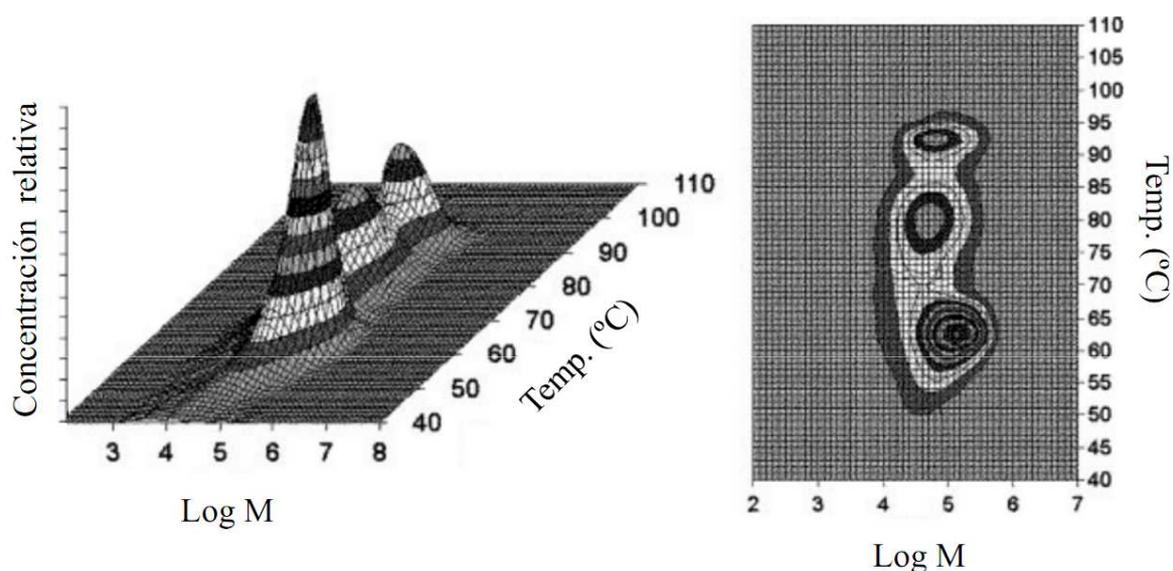
**Figura 10.12.** Perfil TREF (línea sólida) y valores de masa molecular promedio  $M_w$  (puntos) para una muestra de LLDPE. Se superponen dos análisis por fraccionamiento cruzado independientes (en colores negro y gris) para demostrar la buena reproducibilidad de la técnica.

En la misma figura, se han superpuesto dos análisis independientes para mostrar la buena reproducibilidad del instrumento analítico automatizado y la fiabilidad de la reconstrucción numérica de los perfiles TREF. Los valores de masa molecular muestran más dispersión en los intervalos de temperatura con fracciones de masa más bajas, debido a la menor relación señal/ruido del detector en dichas regiones.

#### ***10.4.3. Resinas de polietileno fabricadas en reactores múltiples***

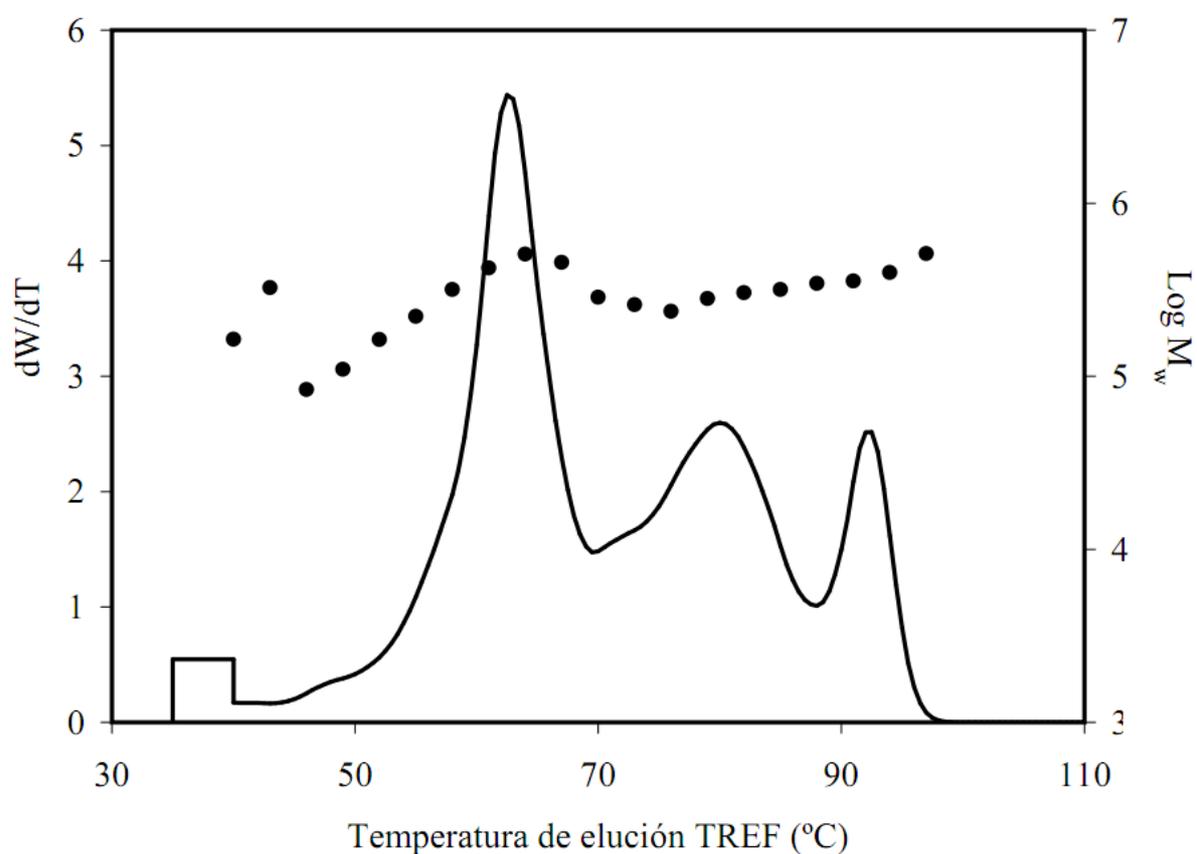
Se analizó otro producto comercial que poseía una distribución de la composición química amplia y compleja, producida presumiblemente por un proceso de reactores múltiples. Para ello, se utilizó el instrumento de fraccionamiento cruzado en las mismas condiciones que en secciones anteriores. Los gráficos tridimensionales en la Figura 10.13 muestran una estructura peculiar, en la que pueden identificarse tres poblaciones distintas.

Una de las características notables de este producto es el componente con gran cantidad de ramificaciones de cadena corta (*short chain branching*, SCB), que eluye en el intervalo de 55 a 70°C, mostrando una masa molecular más elevada que la de la población más cristalina, que eluye a temperaturas más elevadas. Este producto es un buen ejemplo de materiales con distribuciones de la composición química muy heterogéneas y multimodales. Esto también se puede observar muy claramente en el perfil TREF mostrado en la Figura 10.14.



**Figura 10.13.** Gráfico tridimensional de superficie (izquierda) y gráfico bidimensional de contorno (derecha) de una muestra de polietileno obtenida en un reactor múltiple.

El análisis de la MMD de la muestra completa, medido por GPC, proporcionaría poca información sobre su complejidad estructural. De hecho, la MMD de este producto es básicamente unimodal, mostrando un pequeño hombro de elevada masa molecular, como se puede observar en la superficie tridimensional y gráficos de contorno de la Figura 10.13, debido al solapamiento de las distribuciones de masa molecular de las diferentes poblaciones de polímero.



**Figura 10.14.** Perfil TREF (línea sólida) y valores de masa molecular promedio  $M_w$  (puntos) para una muestra de polietileno obtenida en un reactor múltiple.

#### **10.4.4. Distribución del comonomero en función de la MMD de resinas de HDPE de grado tubería**

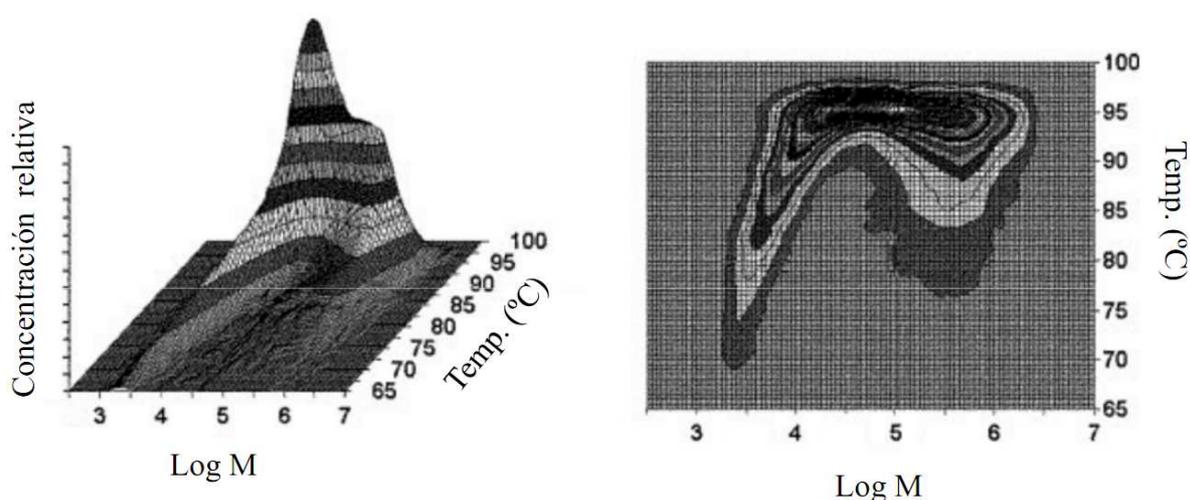
Se empleó un método con mayor resolución para el análisis de resinas de alta densidad, a causa de la estrecha distribución de composiciones químicas producida por la baja cantidad de comonomero presente en el copolímero. Al mismo tiempo, era necesaria una muy buena definición de la distribución bivariante en el diagrama tridimensional para obtener toda la información sobre la distribución del comonomero. Las condiciones del análisis se resumen en la Tabla 10.3.

**Tabla 10.3.** Condiciones de alta resolución para el análisis de fraccionamiento cruzado para muestras de HDPE.

Disolvente	<i>o</i> -Diclorobenceno con 300 µg/mL de antioxidante (butil-hidroxitolueno)
Disolución	60 min a 150°C y agitación a 200 rpm en vasos de acero estancos
Masa de la muestra analizada	1.6 mg
Velocidad de cristalización	0.1°C/min
Elución	27 fracciones en el intervalo 60–105°C, con incrementos de 1–2°C; inyecciones GPC solapadas con 19 min entre cada inyección
Caudal en el GPC	1 mL/min
Conjunto de columnas GPC	3 columnas PLGel Olexis de 13 µm (Polymer Laboratories Inc.)

En el intervalo de temperaturas más bajas (entre 60 y 82°C), se tomaron fracciones TREF cada 2°C, de modo que se eluyó suficiente material para producir un cromatograma detectable, mientras que se tomaron fracciones cada 1°C desde 82 a 100°C para obtener una mayor resolución en la variable temperatura, y recopilar la máxima información del proceso de fraccionamiento cruzado.

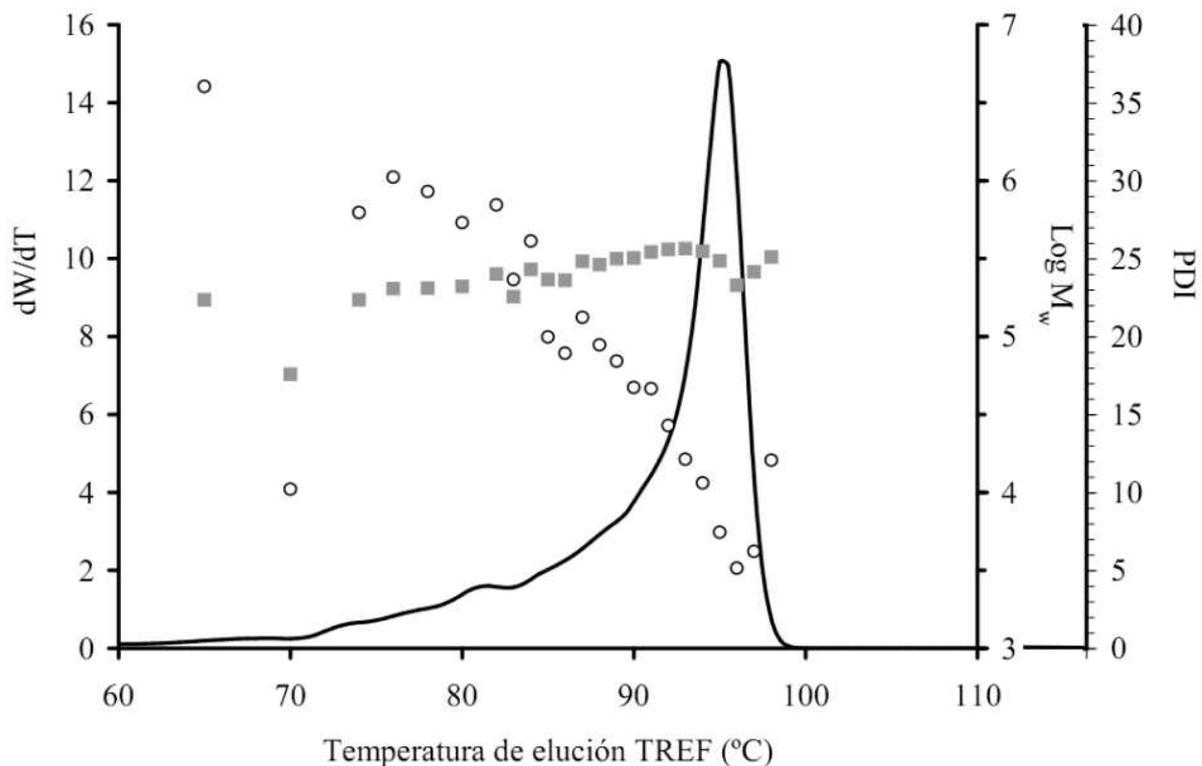
La Figura 10.15 presenta la superficie tridimensional y el gráfico de contorno para el análisis de fraccionamiento cruzado de alta resolución de una muestra de HDPE de grado tubería. Este HDPE es una resina de distribución de comonomero inversa, al que se añade una pequeña proporción de comonomero en los componentes de masa molecular más elevada, con el fin de conseguir las propiedades del producto final deseado. Se observa claramente la heterogeneidad del producto. La cola pronunciada hacia temperaturas de elución más bajas, en el intervalo de masas moleculares bajas, se explica por el efecto de los extremos de cadena, que actúan como una fuente de defectos en los cristales, como han descrito Nieto et al. [16], y producen una depresión en las temperaturas de elución TREF.



**Figura 10.15.** Diagrama tridimensional (izquierda) y gráfico bidimensional de contorno (derecha) de una resina HDPE de grado tubería.

El hecho de que para masas moleculares inferiores a 10000 ( $\text{Log } M = 4$ ) se observe una fuerte disminución en las temperaturas TREF se halla también de acuerdo con las observaciones de Nieto et al., basadas en el análisis CRYSTAF de fracciones de polietileno de MMD estrecha y de parafinas. Esta influencia de la masa molecular sobre la temperatura de elución TREF puede ser compensada en el procesado de los datos, cuando se traduce el eje de temperatura TREF en el porcentaje en peso de comonomero, con el fin de producir las distribuciones bidimensionales de masa molecular y composición química. Por otro lado, las fracciones de mayor masa molecular en el intervalo  $\text{Log } M = 5-6$  muestran un amplio intervalo de temperaturas de elución TREF, producido en este caso, por la adición de comonomero en ese área de la distribución de masa molecular.

En el gráfico TREF de la Figura 10.16, los valores de masas moleculares ( $M_w$ ) son bastante uniformes para la mayoría de temperaturas, disminuyendo tan sólo a las temperaturas más bajas debido a la cola de menor masa molecular observada en el diagrama bidimensional. Es únicamente en este gráfico bidimensional, medido por el instrumento de fraccionamiento cruzado, donde pueden observarse claramente las distintas contribuciones que hacen disminuir la temperatura TREF en cada caso, ya sea por efecto del comonomero añadido, o por la presencia de especies de baja masa molecular. Estas características no pueden ser detectadas por técnicas unidimensionales, incluso utilizando múltiples detectores acoplados.

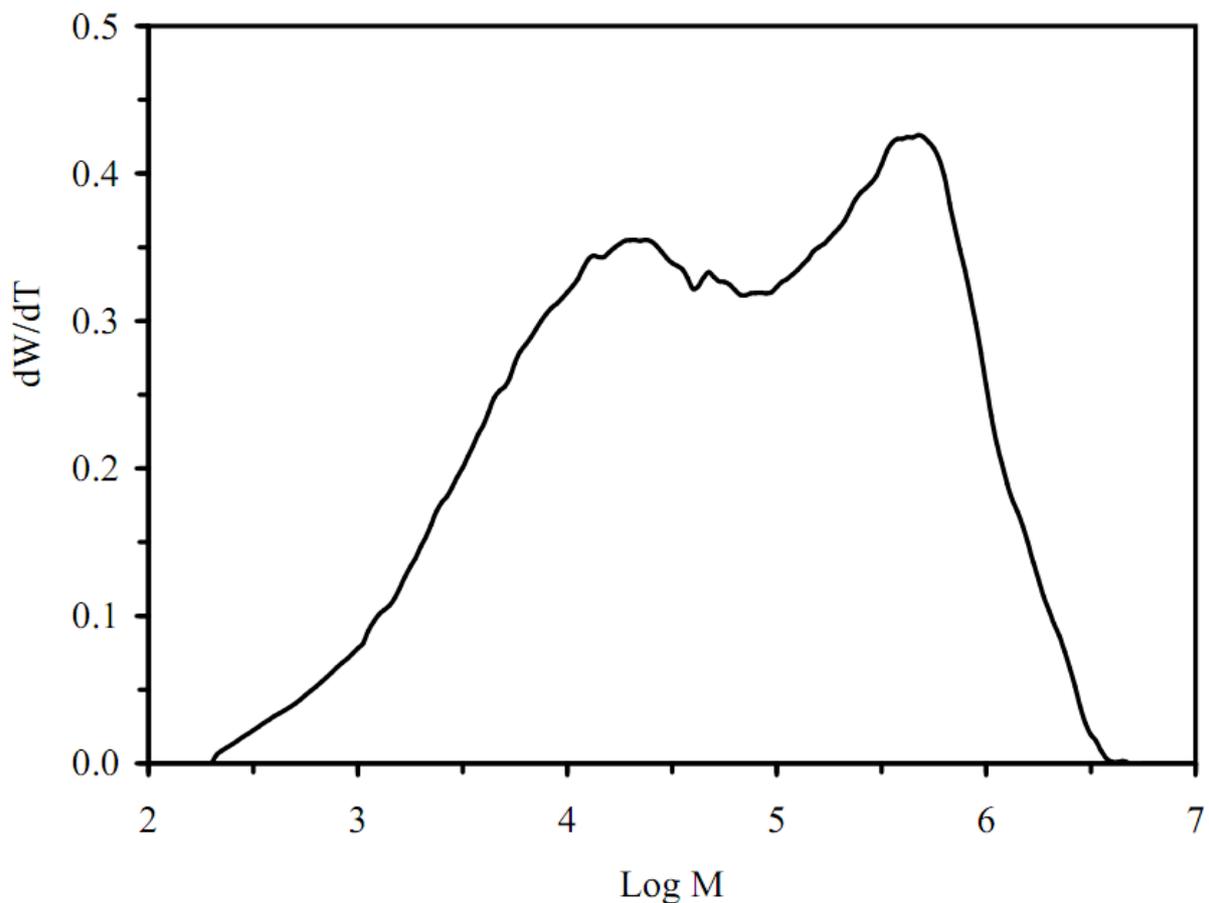


**Figura 10.16.** Perfil TREF (línea sólida), valores de masa molecular promedio  $M_w$  (cuadrados grises), y de PDI (círculos negros huecos) para una resina de HDPE de grado tubería.

La Figura 10.16 también muestra cómo el PDI depende de la temperatura de elución TREF. El PDI aumenta en gran medida al reducirse la temperatura, desde valores iniciales de aproximadamente 5 a altas temperaturas, hasta alrededor de 30 a bajas temperaturas, debido a la bimodalidad de los cromatogramas medidos.

Para estos productos HDPE con una amplia MMD, es interesante el estudio de las características de dicha distribución, pero también el modo en que el comonomero se distribuye a lo largo de la misma. A continuación, se describe una forma de investigar este problema, utilizando la información del fraccionamiento cruzado en los gráficos tridimensionales. En la Figura 10.17,

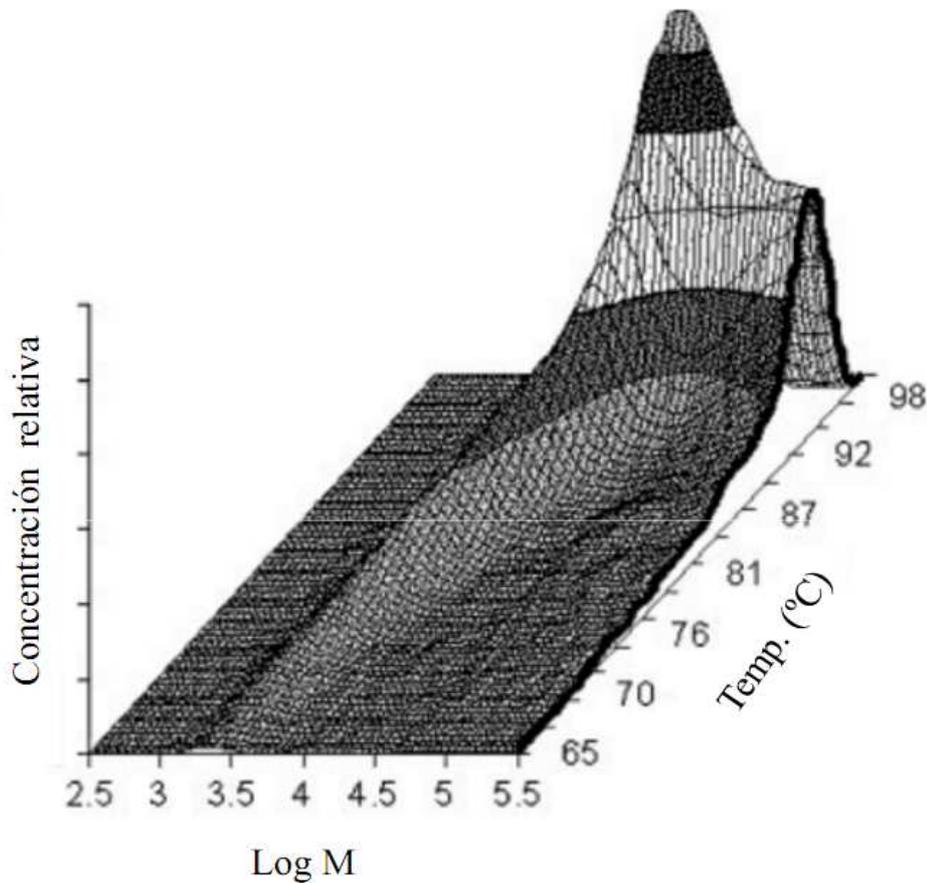
se muestra la MMD recuperada para la muestra completa. La MMD es claramente bimodal y la cuestión ahora es determinar el intervalo en esta amplia MMD en el que el comonomero está presente.



**Figura 10.17.** MMD recuperada de la muestra de HDPE a través de la suma ponderada de las MMD individuales, en base a sus respectivas fracciones de peso.

En este estudio, se observa en primer lugar que para cada valor de masa molecular se obtiene un perfil similar a una curva TREF a partir del diagrama de superficie tridimensional (que representaría la curva TREF para una fracción de masa molecular muy estrecha). La Figura 10.18 ayuda a visualizar

este enfoque mediante la presentación de un corte de la superficie bidimensional en la dirección del eje de temperaturas TREF, que hace destacar la curva equivalente a un valor de  $\log M = 5.5$ .

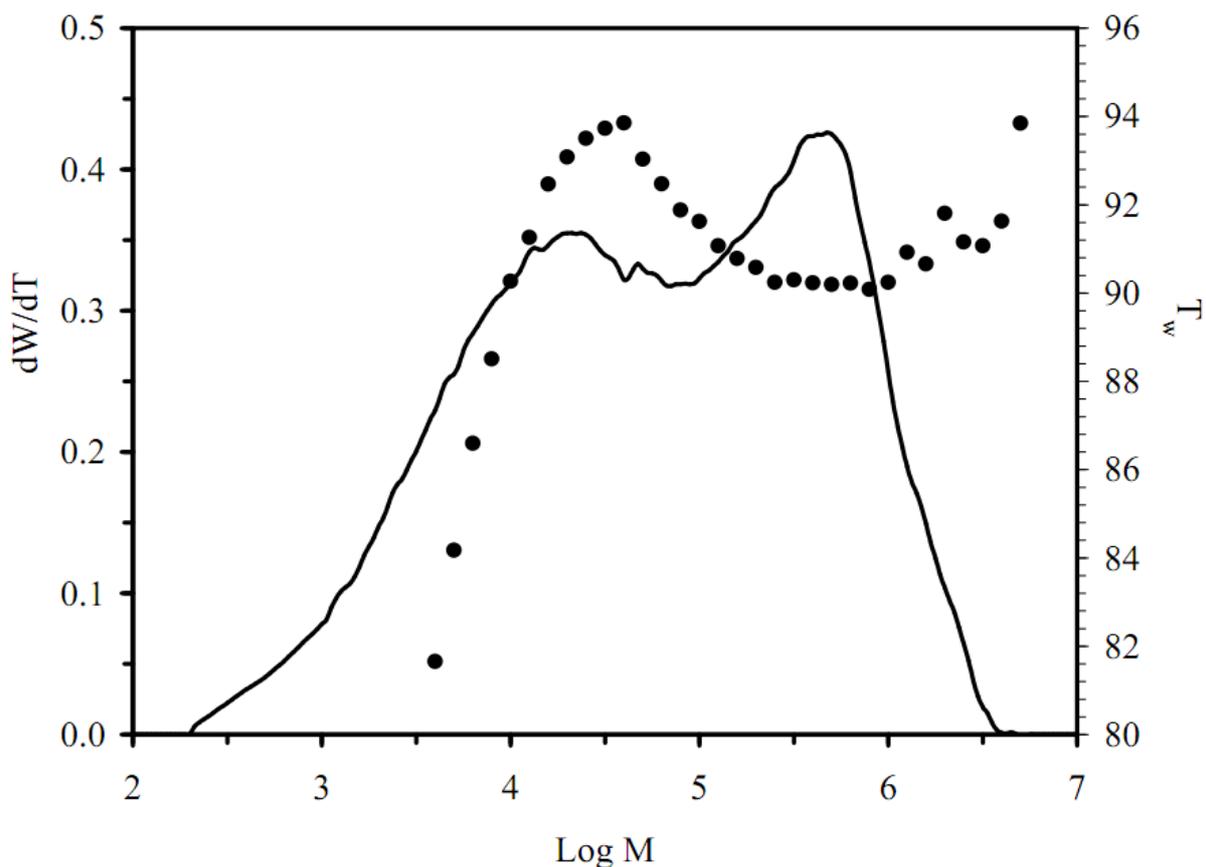


**Figura 10.18.** Diagrama tridimensional de superficie de una muestra de HDPE con una vista del corte producido a  $\text{Log } M = 5.5$ , en la dirección del eje de temperatura. El borde resaltado del gráfico de superficie representa un perfil TREF a ese valor de masa molecular.

Para la curva TREF generada por este corte, la temperatura de elución promedio en peso,  $T_w$ , se calcula de la siguiente forma [4]:

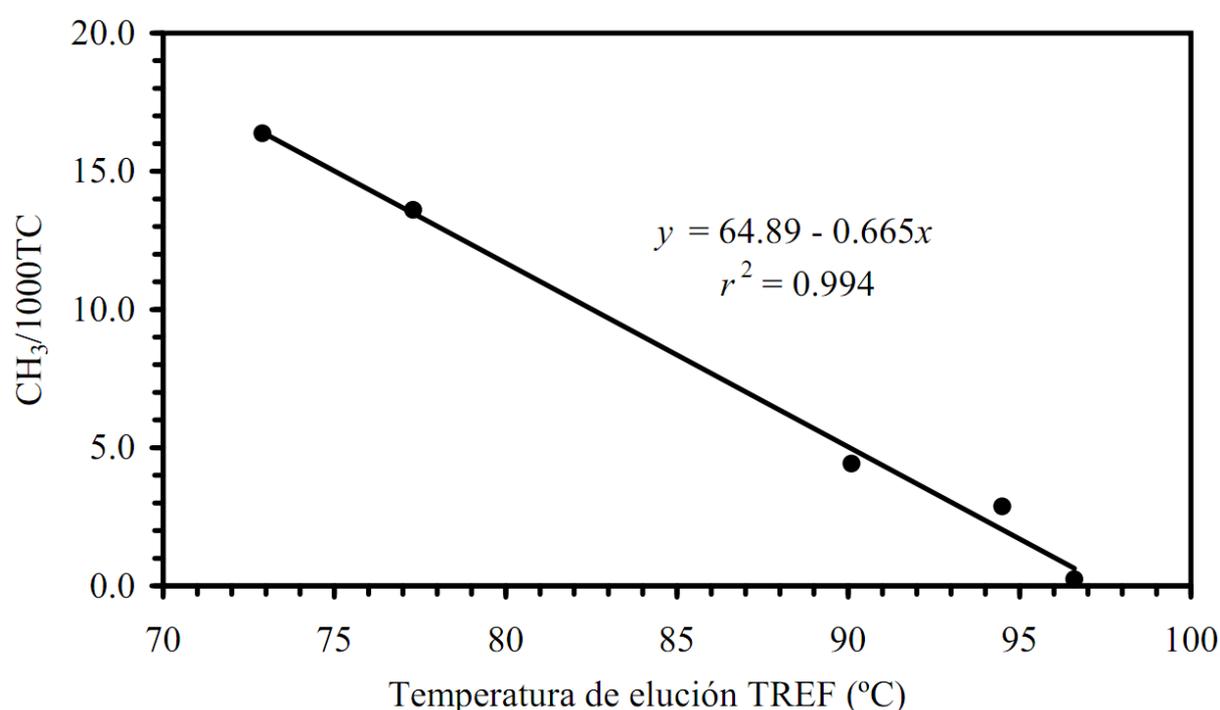
$$T_w = \frac{\sum c_i T_i}{\sum c_i} \quad (10.1)$$

Se pueden obtener curvas TREF análogas y valores de  $T_w$  promedios para cada valor de masa molecular, a fin de generar un gráfico de  $T_w$  frente a  $\text{Log } M$ . La serie de datos resultante se ha superpuesto con la curva de la MMD en la Figura 10.19.



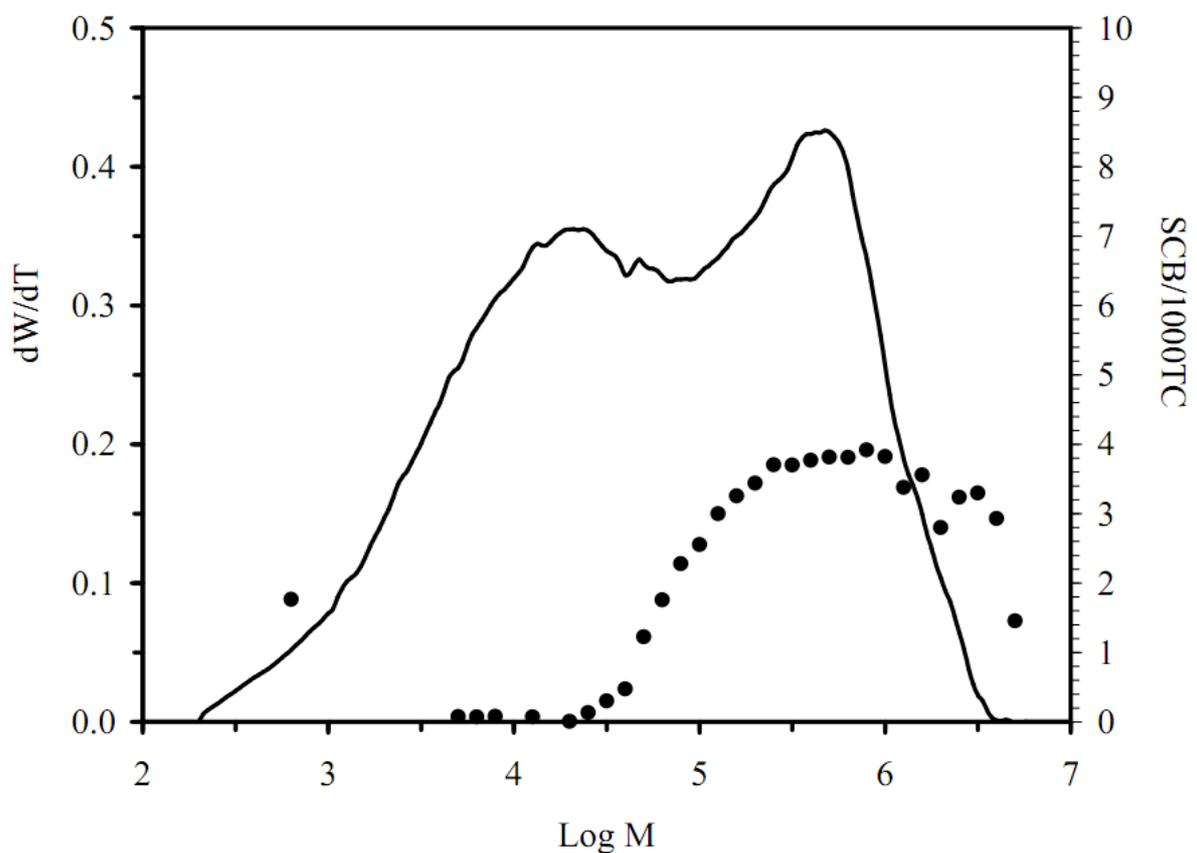
**Figura 10.19.** MMD de una muestra de HDPE y valores  $T_w$  promedios, en función de la masa molecular. Los valores de  $T_w$  disminuyen bruscamente para masas moleculares inferiores a 10000, debido al efecto de los extremos de cadena en el fraccionamiento TREF. En cambio, la disminución observada en  $T_w$  en el intervalo de masas moleculares elevadas es debida a la incorporación del comonomero.

Se ha demostrado que  $T_w$  está correlacionado con el número de grupos metilo por cada 1000 carbonos totales ( $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ ), mediante una función lineal inversa, incluso para masas moleculares por debajo de 1000 (ya sean procedentes de ramificaciones de cadena corta o extremos de cadena) [2,3,17]. En consecuencia, se puede obtener una curva de calibrado lineal para traducir los valores de  $T_w$  en  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ . Analizando una serie de copolímeros con contenido conocido de comonómero, se obtuvo la curva de calibrado de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$  *versus* temperaturas TREF, que se presenta en la Figura 10.20. Utilizando dicho calibrado, se estimó la frecuencia de grupos metilos a partir de las medidas de  $T_w$ , para cada valor de masa molecular



**Figura 10.20** Curva de calibrado de temperaturas TREF *versus* unidades de  $\text{CH}_3/1000\text{TC}$ .

Se aplicó una corrección para compensar el efecto de los extremos de la cadena, basada en la masa molecular, a fin de obtener la frecuencia de ramificaciones de cadena corta (SCB/1000TC), a lo largo de la MMD (Figura 10.21). Siempre que el tipo de comonomero se conozca, como es generalmente el caso, el porcentaje en masa del comonomero se puede calcular directamente a partir de la frecuencia de SCB.



**Figura 10.21.** Frecuencia de ramificaciones de cadena corta (SCB) a lo largo de la MMD, obtenida a partir de los datos de fraccionamiento cruzado, mostrando que el material de mayor masa molecular posee una mayor frecuencia de SCB, debido a la incorporación del comonomero.

La curva de MMD, junto con la distribución de SCB a lo largo de la misma tal como se presenta en la Figura 11.21, demuestra que el instrumento de fraccionamiento cruzado, que opera mediante el acoplamiento TREF×GPC, puede ofrecer la misma información que las técnicas de GPC-IR en línea o fuera de línea. Además, se espera una mayor precisión con el método de fraccionamiento cruzado, puesto que la precisión no se halla relacionada con la relación señal/ruido del detector, sino con el mecanismo de separación en TREF, que se sabe es altamente reproducible.

Podría pensarse que un enfoque alternativo, que realizara inicialmente el fraccionamiento por masas moleculares y, a continuación, el análisis de las fracciones de MMD con masa molecular homogénea y definida mediante TREF, sería más adecuado para muestras con una amplia MMD. Sin embargo, siempre que la distribución bivariante se mida de forma exacta, no debería existir diferencia entre utilizar TREF o GPC como método de fraccionamiento inicial. Por otro lado, la selección de la configuración de fraccionamiento cruzado debería realizarse de acuerdo a la conveniencia y disponibilidad de la instrumentación.

## **10.5. Conclusiones**

En este capítulo, se ha mostrado el desarrollo de un instrumento compacto automatizado para fraccionamiento cruzado, poniendo una atención especial a la eficiencia, flexibilidad y robustez. Se describe, con cierto detalle, los principales componentes del dispositivo, así como sus principios de funcionamiento, junto con la característica especial de permitir la producción de análisis solapados mediante GPC de fracciones TREF.

Se presentan una serie de ejemplos de aplicación para distintos tipos de muestras de polietileno, para demostrar la resolución y la calidad de la información producida por este instrumento. Por medio de una interfaz de usuario del software basada en el concepto de instrumentación virtual, se pueden programar fácilmente distintos métodos analíticos con velocidades de cristalización de hasta 0.01°C/min, temperaturas por debajo de la ambiente para polímeros menos cristalinos, temperaturas de elución más elevadas para el polipropileno, o diferentes caudales de bomba.

El instrumento de fraccionamiento cruzado descrito también ha demostrado ser una herramienta muy potente para la obtención de la distribución de SCB a lo largo de la MMD, para las aplicaciones más exigentes de resinas de HDPE de grado tubería, que poseen una baja proporción de comonomero incorporado. Se ha estudiado un enfoque para la medida de la distribución de comonomero, a lo largo de la MMD, para los productos de HDPE, basado en los datos de fraccionamiento cruzado obtenidos a partir del fraccionamiento TREF y análisis GPC, habiéndose establecido su viabilidad con el instrumento y las condiciones de análisis descritas en este trabajo.

La adición de otros detectores en línea aumentará la cantidad de información generada por este instrumento de fraccionamiento cruzado. Se puede incorporar un elemento sensible a los grupos metilo en el detector IR, con el fin de medir su concentración, y por consiguiente, el porcentaje en masa de comonomero. Dicho detector se podría aplicar tanto a copolímeros de polietileno como de polipropileno. Futuros desarrollos también incluirán el acoplamiento de un detector de dispersión de luz o un viscosímetro a este instrumento, lo que permitirá la detección de la masa molecular absoluta y, posiblemente, la detección de ramificaciones de cadena larga, así como la

---

posible adaptación al trabajo en modo inverso como fraccionamiento mediante GPC, seguido del análisis TREF de las fracciones GPC.

### 10.6. Referencias

- [1] W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley, Nueva York, 1979.
- [2] L. Wild, T. Ryle, D. Knobloch, I.R. Peat, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 441.
- [3] B. Monrabal, en: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), Wiley, Nueva York, 2000.
- [4] B. Monrabal, en: *New Trends in Polyolefin Science and Technology*, S. Hosoda (Ed.), Research Signpost, 1996, pág. 126.
- [5] B. Monrabal, J. Sancho-Tello, N. Mayo, L. Romero, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 71.
- [6] J.V. Bosch, A. Ortín, B. Monrabal, *International GPC Symposium proceedings*, Arizona (EE.UU.), 1998, págs. 633–640.
- [7] P.J. DesLauriers, D.C. Rohlffing, E.T. Hsieh, *Polymer* 43 (2002) 159.
- [8] L.G. Hazlitt, D.G. Moldovan, *US Pat.* 4,798,081 (1989).
- [9] W.W. Yau, D. Gillespie, *Polymer* 42 (2001) 8947.
- [10] B. Monrabal, A. Ortín, L. Romero, *12th Intern. Symp. on Polymer Analysis and Characterization*, La Rochelle (Francia), June 28, 1999.
- [11] B. Monrabal, A. Ortín, P. del Hierro, L. Romero, *International GPC Symposium Proceedings*, Las Vegas (EE.UU.), 2000.
- [12] L. Wild, T. Ryle, D. Knobloch, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Polym. Chem. Div.* 23 (1982) 133.
- [13] S. Nakano, Y. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.* 26 (1981) 4217.

- [14] C. Li Pi Shan, D. Gillespie, L. Hazlitt, Ecorep, Lyon (Francia), 2005.
- [15] A. Ortín, B. Monrabal, J. Sancho-Tello, *Macromol. Symp.* 257 (2007) 13.
- [16] J. Nieto, T. Oswald, F. Blanco, J.B.P. Soares, B. Monrabal, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 39 (2001) 1616.
- [17] B. Monrabal, F. Blanco, J. Nieto, J.B.P. Soares, *J. Polym. Sci. B: Polym. Chem.* 37 (1999) 89.

# **CAPÍTULO 11**

## **CONCLUSIONES GENERALES**



## **A. Uso de un detector IR de filtros en GPC para la caracterización de poliolefinas**

- En esta Memoria, se describe el funcionamiento de los detectores IR de filtros de tecnología moderna acoplados a instrumentos de cromatografía de permeación en gel operada a alta temperatura (HT-GPC), para el análisis de poliolefinas. La disponibilidad simultánea de medidas de absorbancia en varias bandas del infrarrojo (IR) permite el uso de este tipo de detector como detector de concentración, con una alta sensibilidad y linealidad, al mismo tiempo que como detector de composición química. Para el caso de los copolímeros, se añade así una nueva dimensión al análisis, sin mayor complejidad experimental, ya que se obtienen ambos tipos de información con una única celda de flujo.
- Es posible determinar la composición química a lo largo de la distribución de masas moleculares (MMD), en muestras de poliolefinas, mediante el acoplamiento de un detector IR de filtros con un instrumento HT-GPC. Los detectores IR de filtros de tecnología moderna pueden proporcionar un rendimiento similar o superior a los detectores de transformada de Fourier (FTIR), que presentan una mayor complejidad y requieren condiciones de operación optimizadas para la detección.
- La elevada sensibilidad lograda por los detectores IR de filtros de tecnología moderna permite su empleo, utilizando condiciones estándar de inyección (200  $\mu$ L) y separación GPC (1–2 mg/mL de concentración de muestra y conjuntos de tres columnas), por lo que la exactitud y la resolución de la MMD no se ve comprometida, incluso cuando se inyectan muestras de masas moleculares en un amplio intervalo y con valores

elevados. La mínima concentración de polímero en la celda de medida para mantener el error en la medida de ramificaciones de cadena corta (SCB) por debajo de una unidad, fue de 9  $\mu\text{g/mL}$ . Este requerimiento es suficientemente bajo como para permitir el empleo de condiciones estándar de inyección y separación.

- Los calibrados obtenidos para la cuantificación de SCB, mediante la aplicación de un cociente de absorbancias IR, presentaron gran linealidad y muy buena precisión, lo cual permitió el uso de un conjunto pequeño de estándares, del orden de 5 a 8, mientras que algunos métodos utilizados hoy en día (FTIR con PLS) requieren conjuntos de más de 30 estándares. El uso de un pequeño conjunto de estándares es una clara ventaja, ya que permite una re-calibración más frecuente para corregir las derivas a lo largo del tiempo, con una reducción en el tiempo de análisis, y en el consumo de disolvente y materiales.
- A fin de mejorar la exactitud, el conjunto de calibración debe optimizarse para el intervalo de contenido de comonomero de interés, teniendo en cuenta el tipo de comonomero.
- Cuando se aplicó el método en los intervalos de análisis habituales, no se encontró que la concentración de la muestra o el nivel de antioxidante en la fase móvil tuvieran una influencia significativa en la calibración del detector.
- En la Memoria, se propone un método para evaluar distintos detectores o combinaciones de filtros en un detector IR, basado en los parámetros de calidad del calibrado, así como en la inspección visual de los gráficos de calibrado normalizados. El método se aplicó a la comparación del

rendimiento de detectores IR basados en tecnología térmica (IR4) o de semiconductor (IR5-MCT). Se encontró que este último presentaba mejores características, siendo su límite de detección (LOD) de 1.1 CH<sub>3</sub>/1000TC (grupos metilo por 1000 átomos de carbono totales) frente a 4.8 CH<sub>3</sub>/1000TC con el detector IR4. El bajo LOD se debe, fundamentalmente, a la mejor relación señal/ruido del elemento sensor de tipo semiconductor mercurio-cadmio-teluro (MCT).

- No se encontraron diferencias significativas al disminuir o aumentar la anchura de los filtros ópticos, aunque esta característica afecta a la pendiente de la recta de calibrado (i.e., sensibilidad del método) y, posiblemente, a la linealidad. Por otro lado, se encontró que la sensibilidad viene determinada por la elección de los filtros ópticos y no por la tecnología del detector, mientras que la calidad del método viene gobernada principalmente por la relación señal/ruido del detector.
- Se ha desarrollado un método para estimar la confianza en la determinación de la frecuencia de grupos metilo (CH<sub>3</sub>/1000TC) o SCB, basado en la teoría de propagación de errores, que utiliza el valor medido de la relación señal/ruido y de la pendiente del calibrado. La ecuación obtenida se puede aplicar a cada análisis particular, y proporciona una medida de la calidad de la cuantificación basada en condiciones reales de dicho análisis. La estimación se correlaciona bien con la desviación estándar de los análisis replicados, y proporciona una indicación del intervalo de masa molecular para el que la cuantificación de SCB es todavía fiable.
- Utilizando un modelo de regresión lineal múltiple (MLR), que hace uso simultáneo de varias señales de absorbancia, se obtienen resultados similares a los del procedimiento de calibración lineal simple (SLR). Una ventaja del

modelo MLR es la de proporcionar directamente las concentraciones de los componentes en un copolímero, lo que permite el cálculo tanto de la composición química como de la concentración total. Aún así, para la aplicación del detector de filtros en GPC, este tipo de modelos más complejos no parece necesario, y se puede optar por calibraciones sencillas.

- Considerando la heterogeneidad de muchas poliolefinas producidas hoy en día, el uso de HT-GPC con detección IR, y específicamente, con detectores integrados basados en filtros, resulta de gran interés en muchas aplicaciones industriales. Se han estudiado polietilenos lineales de baja densidad sintetizados con distintos tipos de catalizador, polietilenos de alta densidad y copolímeros de etileno-propileno. En todos los casos, la detección IR aporta una nueva dimensión al análisis GPC, que no se puede obtener por otros medios, al menos de manera tan rápida y práctica.

## **B. Validación del detector IR de filtros**

- El detector IR de filtros se utiliza como detector de concentración total en el análisis de poliolefinas, mediante la incorporación de un filtro óptico que selecciona las bandas de absorción debidas a la tensión de los enlaces C–H en los grupos metilo y metileno. Generalmente, se selecciona un filtro en la región de  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , debido a la transparencia en esa región para los disolventes utilizados. El perfil espectral del filtro determina la sensibilidad relativa a los grupos metilo y metileno presentes en las poliolefinas. Ha sido posible encontrar un filtro óptico con el cual el detector IR proporciona una respuesta equivalente a ambos grupos, cuando se utiliza 1,2,4-triclorobenceno como fase móvil. Por lo tanto, en este caso, la medida de la

concentración total es independiente de la composición química de la poliolefina, es decir de la proporción entre grupos metilo y metileno que la constituyen.

- Sin embargo, existen situaciones en las que no es posible encontrar un filtro adecuado para ser utilizado como medida de la concentración total en el análisis de copolímeros. Esto ocurre, por ejemplo, al analizar copolímeros de etileno-propileno con *o*-diclorobenceno como fase móvil, debido a las características espectrales de este disolvente. Para estos casos, se propone una estrategia de corrección que permite obtener la concentración exacta, utilizando la medida de la composición química que genera el propio detector IR, mediante otros filtros específicos. Para la implementación de dicha corrección, se ha encontrado que el esfuerzo de calibración necesario es reducido, dada la linealidad de la variación del factor de respuesta con la composición química.
- El método presentado para obtener una medida de la concentración total de poliolefina, independiente de su composición química, posee validez general, incluso cuando la variación de la respuesta del detector no es lineal con la composición química.
- El conocimiento de la concentración total exacta en todos los puntos del cromatograma es un requisito para la utilización de detectores sensibles a la masa molecular, como los viscosímetros y los fotómetros de dispersión de luz. Por consiguiente, el método descrito posibilita el análisis más fiel de la MMD absoluta utilizando dichos detectores, incluso para el análisis de copolímeros.

- Se ha estudiado la respuesta del detector IR de filtros a la composición química, para distintos tipos de copolímeros, que ha mostrado variaciones en la sensibilidad en función del monómero constituyente de la cadena principal y del comonómero añadido.
- La respuesta del detector IR para copolímeros de propileno con comonómero de etileno no es lineal para el intervalo completo de composiciones químicas, mientras que para los copolímeros de etileno con otras  $\alpha$ -olefinas (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno), la respuesta es lineal, obteniéndose rectas de calibrado con altos valores del coeficiente de determinación ( $r^2$ ) en todos los casos.
- Se ha comprobado que la sensibilidad del detector IR de filtros al contenido en grupos metilo es sustancialmente distinta para los copolímeros de base etileno y base propileno, siendo mayor para los copolímeros de base etileno, al menos en el intervalo de hasta 50 CH<sub>3</sub>/1000TC, en el que se han podido recoger datos comparativos para ambos tipos de copolímero.
- En el estudio de la sensibilidad del detector de filtros para distintos copolímeros de etileno, la comparación de los calibrados mediante los valores de la ordenada en el origen y la pendiente, con sus respectivos intervalos de confianza, no resultó suficientemente informativa. Los amplios intervalos de confianza obtenidos en algunos casos ocultaron diferencias entre dichos calibrados que sí resultaron visibles mediante otros criterios.
- La observación de las rectas de calibrado con sus bandas de confianza permitió establecer diferencias en la respuesta del detector IR a la serie de

poli(etileno-*co*-1-buteno), frente a las de poli(etileno-*co*-1-hexeno) y poli(etileno-*co*-1-octeno), siendo equivalente para estas dos últimas. Por lo tanto, para el análisis de muestras que contienen 1-buteno como comonomero, es necesario utilizar patrones de calibración del mismo tipo, mientras que para muestras con 1-hexeno o 1-octeno, sería apropiado un calibrado establecido con patrones de cualquiera de esos dos tipos, indistintamente, o incluso combinaciones de ambos tipos de patrones.

- En el caso de los copolímeros de etileno, el uso de patrones inapropiados puede originar un error sistemático en la medida de la composición química, de hasta 5 unidades de SCB/1000TC. La alternativa de utilizar patrones combinados de distintos tipos disminuye el error sistemático a 2-3 SCB/1000TC, que podría ser aceptable en algunas aplicaciones.
- Los análisis mediante GPC-FTIR confirman diferencias espectrales entre los grupos de copolímeros, que explican las distintas sensibilidades obtenidas para el detector IR de filtros.

### **C. Uso de GPC con triple detección incluyendo IR**

- La combinación en GPC de un detector de concentración, un viscosímetro y un detector de dispersión de luz laser (LS), denominada habitualmente GPC con triple detección, resulta mucho más potente cuando el detector de concentración es un detector IR de filtros. Este detector, además de proporcionar una medida de la concentración de gran calidad, proporciona información simultánea de la composición química en poliolefinas, que

complementa o permite mejorar la generada por la GPC con triple detección clásica.

- En esta Memoria, se demuestra cómo la diferencia en microestructura entre el polietileno y el polipropileno, así como las variaciones en composición a lo largo de la distribución de masas moleculares en mezclas, se pueden evaluar tanto mediante GPC con detección IR, como con GPC con triple detección.
- El método de GPC con triple detección permite la medida de las ramificaciones de cadena larga (LCB) en muestras de polietileno, si bien existen dificultades para su cuantificación exacta y precisa. El detector IR de filtros contribuye a mejorar dicho método, permitiendo corregir la interferencia debida a ramificaciones de cadena corta (SCB) presentes en las muestras.
- Se demuestra que el índice *gpcBR* (de desarrollo relativamente reciente), calculado a partir de las medidas más precisas obtenidas en un ensayo de GPC con triple detección, resulta más robusto y sensible para el estudio de LCB que los métodos clásicos (basados en la comparación de la viscosidad intrínseca o el radio de giro de las muestras ramificadas con los de una muestra lineal de referencia de la misma masa molecular), aunque su difusión es aún muy escasa.
- El detector IR puede proporcionar, asimismo, una corrección del efecto de la SCB en el índice *gpcBR*, si bien la magnitud de la corrección es mucho menor que en el caso de otros índices de LCB más utilizados.

#### **D. Desarrollo de otras técnicas para el análisis de poliolefinas**

- CRYSTEX, acoplado en línea a un detector IR de doble banda, es una técnica eficaz para la determinación de la fracción soluble (comparable al método estándar de solubles en xileno), así como del porcentaje de etileno en copolímeros de etileno-propileno.
- La aplicación de un detector IR de filtros en la técnica CRYSTEX se ve dificultada por las altas concentraciones de las muestras y la heterogeneidad química de los copolímeros analizados. Se ha constatado la ausencia de linealidad en la respuesta a la concentración total, así como variaciones en la sensibilidad con la composición química, para distintos niveles de concentración total.
- La aplicación de regresión lineal múltiple (MLR), combinando la información de absorbancia medida en dos bandas, permitió solventar las dificultades planteadas en la técnica CRYSTEX. De esta forma, es posible aplicar el método de manera fiable en un amplio intervalo de composiciones y concentraciones.
- Se ha demostrado que la predicción de la concentración total de la muestra con los modelos MLR, incluyendo información de dos bandas y términos de interacción de segundo orden, mejora la exactitud en comparación con el modelo de banda única SLR. También se ha propuesto un modelo de compromiso para predecir directamente el porcentaje en peso de etileno (C2%), que equilibra la exactitud con el esfuerzo experimental.
- La técnica de cromatografía por fraccionamiento cruzado (CFC) permite el estudio directo de la distribución bivalente en masa molecular y

composición química. La implementación de dicha técnica en un equipo de sobremesa es posible mediante el acoplamiento en línea de un fraccionamiento por TREF (*temperature rising elution fractionation*) con el análisis por GPC de las fracciones obtenidas. El equipo demostró ser robusto y fiable, al mismo tiempo que flexible en la definición de condiciones de análisis muy diversas. La precisión de los resultados es sobresaliente, si bien el tiempo de análisis es largo, de entre 12 y 20 horas.

- La técnica es de aplicación a poliolefinas que presenten cierto grado de cristalinidad, lo cual incluye un amplio abanico de productos de interés industrial. Se ha demostrado la aplicación a diversos polietilenos lineales de baja densidad, obtenidos con un catalizador Ziegler-Natta o con un catalizador de centro activo único, así como a mezclas, o a polietileno de alta densidad.
- Es posible utilizar la técnica CFC como herramienta para el estudio de las variaciones del nivel de ramificaciones de cadena corta, a lo largo de la distribución de masas moleculares, en copolímeros de polietileno. Se ha propuesto un enfoque para el calibrado y el tratamiento de los datos obtenidos por CFC para dicha aplicación, que se ha demostrado en el caso más exigente del polietileno de alta densidad con bajos niveles de comonomero en las fracciones de alta masa molecular.
- La medida de la composición química mediante un detector IR de filtros acoplado a la técnica CFC aumentará la cantidad de información generada por este instrumento de fraccionamiento cruzado, abriendo nuevas oportunidades de análisis y reduciendo los tiempos requeridos actualmente para la caracterización de muestras complejas de poliolefina.

# **ANEXO**

## **ARTÍCULOS PUBLICADOS**

