

Título de la Tesis: "Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno"

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

Resumen

La química de las radiaciones es un importante área de la ciencia que estudia los cambios químicos y fisicoquímicos producidos en la materia cuando absorbe radiación ionizante de alta energía. El término alta energía empleado en estos procesos se refiere a energías mayores que las necesarias para producir la ionización de átomos o moléculas las cuales oscilan, en la mayoría de los compuestos, entre 9-15eV por átomo o molécula.

En la práctica, radiaciones con energías del orden de los keV (10^3 eV) o MeV (10^6 eV) son empleadas tanto en investigaciones en química de las radiaciones, como en procesos de aplicación industrial. La radiación utilizada suele ser radiación gamma (electromagnética) proveniente de radioisótopos tales como el ^{60}Co y el ^{137}Cs ; electrones rápidos generados por máquinas aceleradoras (hasta 10Mev de energía) ó rayos X generados como radiación de frenamiento (hasta 5Mev de energía).

La interacción entre la radiación ionizante y la materia se completa en aproximadamente 10^{-15} seg y la energía entregada en este evento origina pares de iones (iones positivos y electrones) y moléculas excitadas. Estos se concentran en trazas a lo largo del recorrido de las especies ionizantes y su distribución está determinada por el tipo y la energía de la radiación ionizante. La reacción de estos iones y moléculas excitadas generan fundamentalmente radicales libres, los cuales originan las reacciones radioinducidas de mayor interés desde el punto de vista de las modificaciones de estructuras de polímeros.

La radiación compete con otras formas de producción de radicales libres, tales como la iniciación térmica, la cual a altas temperaturas no requiere de un iniciador pero a temperaturas menores se emplean peróxidos, la iniciación fotoquímica y la iniciación química en presencia de catalizadores redox. En principio estas técnicas suelen ser más económicas, pero la radiación presenta mayores ventajas ya que no deja residuos en el producto final, los procesos son más controlables a través de la dosis de radiación aplicada y puede realizarse a temperatura ambiente resultando en menores costos de energía y menor daño térmico para el sistema tratado.

Las primeras aplicaciones comerciales a gran escala de la química de las radiaciones, surgidas alrededor de los años 50, fueron la modificación de polímeros y la esterilización de productos médicos descartables. Estas técnicas continúan siendo las mayores aplicaciones a nivel industrial del procesamiento por radiación.

Título de la Tesis: "Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno"

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

Los estudios realizados en polímeros sintéticos demostraron que los entrecruzamientos y la escisión de cadenas son las reacciones radioinducidas más importantes. Debido a esto algunos materiales son degradados por irradiación y otros, como el polietileno, presentan un mejoramiento en sus propiedades térmicas y mecánicas luego de su irradiación controlada. El mejoramiento de las propiedades resulta de los entrecruzamientos formados entre cadenas poliméricas adyacentes, semejante al proceso de vulcanización de las gomas.

En el presente trabajo se han estudiado las modificaciones radioinducidas en polietilenos lineales de baja densidad cuando son expuestos a radiación gamma de ^{60}Co . Estos materiales son obtenidos por la hidrogenación catalítica de polibutadienos sintetizados previamente por polimerización aniónica. Este tipo de síntesis permite la obtención de materiales modelo, con estructura química homogénea, con un número controlado de ramas de cortas y con una distribución de pesos moleculares muy angosta ya que son prácticamente monodispersos ($M_w/M_n \leq 1.1$).

Para obtener estos polibutadienos por síntesis aniónica, los reactivos son rigurosamente purificados y se debe trabajar en atmósfera inerte, provista por una línea de alto vacío. Las polimerizaciones se realizan a temperatura ambiente, usando reactores de vidrio en los cuales se sueldan ampollas provistas de sellos quebrables para transferir los reactivos a los balones de reacción. Se emplea *tert*-butil litio como iniciador y ciclohexano como solvente de polimerización.

Los polibutadienos obtenidos son caracterizados por varias técnicas experimentales tales como: i) espectroscopía infrarroja (FTIR), para determinar la microestructura de los materiales; ii) cromatografía por permeación de geles (GPC) con lo cual se determinan los pesos moleculares promedio en peso y en número, M_w y M_n , y la polidispersión y iii) ensayos reométricos para analizar el comportamiento reológico de estos materiales lineales.

Luego de su caracterización, estos polibutadienos son hidrogenados empleando un catalizador heterogéneo: Pd (5%) soportado en carbonato de calcio o en sulfato de bario, en un reactor de alta presión de acero inoxidable, empleando ciclohexano o heptano como solvente. La temperatura de reacción en algunas experiencias fue de 75°C y en otras de 100°C, hasta lograr la hidrogenación total del polibutadieno. Esta etapa de hidrogenación presentó rendimientos variables, y se requirieron varias experiencias hasta establecer las condiciones adecuadas para obtener el 100% de hidrogenación de los polibutadienos. El motivo fue la diferente reactividad de las distintas partidas de catalizador empleadas. Los

Título de la Tesis: "Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno"

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

mejores resultados fueron obtenidos con el catalizador de Pd soportado en sulfato de bario, empleando heptano como solvente a 100°C.

Los polibutadienos hidrogenados fueron también caracterizados por diversas técnicas experimentales tales como FTIR, GPC y resonancia magnética de protón RMN-¹H. Estas técnicas permiten comprobar la hidrogenación total de los dobles enlaces, la ausencia de especies oxidadas y también que no se producen cambios significativos en la baja polidispersión de los polibutadienos originales durante su hidrogenación.

El polibutadieno hidrogenado (PBH) es estructuralmente equivalente al polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y también es considerado un modelo adecuado de copolímeros al azar de etileno-buteno,1 (EBC).

Muestras de estos polietilenos modelo fueron moldeadas y envasadas en alto vacío con el objeto de evitar la presencia de oxígeno durante su irradiación. El oxígeno reacciona rápidamente con algunas especies radioinducidas, tales como los radicales libres y produce la degradación oxidativa de las muestras.

La irradiación de las muestras utilizadas en las distintas experiencias se realizó en las instalaciones con fuentes de ⁶⁰Co que posee el Centro Atómico de Ezeiza (CAE) perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Las muestras irradiadas fueron analizadas por varias técnicas experimentales tales como: i) extracción Soxhlet para obtener las fracciones insolubles de gel, (W_{GEL}), relacionadas en forma directa con la eficiencia de los entrecruzamientos radioinducidos; ii) GPC para analizar la variación de la polidispersión como resultado de las reacciones de entrecruzamiento y escisión de cadenas, permitiendo además la estimación del porcentaje de escisión producida; iii) dispersión de luz a bajo ángulo (LALLS) para determinar la evolución de los pesos moleculares promedio en peso absolutos, M_w , y iv) osmometría de membrana (OM) para determinar la evolución de los pesos moleculares promedio en número absolutos, M_n . Todas estas técnicas en conjunto permiten además la estimación de un parámetro muy importante como es la dosis necesaria para alcanzar el punto gel (D_{GEL}), es decir la mínima dosis a partir de la cual se forma un residuo insoluble de material (gel) por primera vez.

La disponibilidad de materiales homogéneos y de baja polidispersión inicial, facilitó la elaboración de un modelo teórico completamente general - desarrollado en el Apéndice A- que permite estimar la evolución de distintos parámetros tales como W_{GEL} y los pesos moleculares promedio en peso con la dosis de radiación aplicada.

Título de la Tesis: "Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno"

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

Las experiencias fueron diseñadas para analizar la influencia de distintas variables que pueden afectar la eficiencia de las principales reacciones radioinducidas en polietileno. Inicialmente se irradiaron, a temperatura ambiente, dos polietilenos modelo de distinto peso molecular con el objeto de analizar la influencia de esta variable en la evolución de las reacciones inducidas en ambos materiales. Los resultados teóricos y experimentales permitieron observar que las reacciones radioinducidas generan cambios del mismo orden en ambos polímeros pero son más notables en el polímero de mayor peso molecular dado que este requiere proporcionalmente una menor dosis para alcanzar el punto gel, D_{gel} . Esto es consistente con el hecho de que las reacciones radioinducidas siguen un proceso al azar donde todos los enlaces tienen la misma probabilidad de ser atacados y por lo tanto en el polímero de mayor peso molecular es posible producir un mayor número de reacciones simplemente por tener más enlaces. La evolución de las fracciones gel y los pesos moleculares con la dosis siguen la misma tendencia en ambos pesos moleculares, lo cual es razonable para polímeros que tienen básicamente la misma estructura química.

Posteriormente, uno de los polietilenos de la experiencia anterior fue irradiado también a alta temperatura (135°C) y los resultados fueron comparados con los obtenidos previamente para temperatura ambiente. La irradiación de las muestras irradiadas a alta temperatura fue realizada en la Universidad de Tokio (Japón) donde se dispuso del sistema con fuentes de ^{60}Co adecuado para este proceso. Fue posible observar una mayor eficiencia de las reacciones radioinducidas irradiando el polímero en estado fundido.

También se analizó el efecto de la presencia de dos concentraciones de un antioxidante fenólico, Irganox 1010 (Ciba-Geigy), durante la irradiación de otro polietileno modelo sintetizado para esta experiencia. Este material fue irradiado en vacío y a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos permitieron comprobar que la presencia del antioxidante interfiere en la química de las radiaciones del polímero retardando la producción de las principales reacciones radioinducidas, lo cual implica la necesidad de mayores dosis de radiación para lograr la misma eficiencia de estas reacciones. Sin embargo, a pesar de este efecto de retardo, la evolución de las fracciones de gel y los pesos moleculares con la dosis de radiación sigue la misma tendencia observada en el polímero irradiado sin antioxidante.

Además se estudiaron cambios en las propiedades mecánicas de uno de los polietilenos modelo mediante ensayos reométricos en estado fundido. Las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente, en vacío y sin antioxidante. Los resultados obtenidos

Título de la Tesis: “Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno”

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

permitieron observar la variación de las propiedades estructurales con la dosis de radiación aplicada.

Las experiencias realizadas permitieron comprobar que si bien las reacciones de entrecruzamiento son el principal efecto de la radiación, también se produce escisión de cadena principal, aunque en un porcentaje menor (inferior al 6%). También se observó que los valores teóricos estimados mediante el modelo probabilístico elaborado ajusta muy bien con los datos experimentales en todo el rango de dosis ensayado.

Título de la Tesis: "Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno"

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

Abstract

The radiation chemistry is an important area of science that studies the chemical and physicochemical changes produced in matter when it absorbs ionizing radiation of high energy. The term high energy employed in these processes refers to higher energies to the ones necessary to produce the ionization of atoms or molecules which range between 9-15 eV per atom or molecule in the majority of compounds.

In practice, radiations presenting energies in the order of keV (10^3 eV) or Mev (10^6 eV) are employed both in chemistry of radiations researchwork and in industrial application processes. The used radiation is gamma radiation (electromagnetic) coming from radioisotopes such as ^{60}Co and ^{137}Cs ; fast electrons generated by accelerators (up to 10Mev of energy) or Xrays generated as Bremsstrahlung radiation (up to 5Mev of energy).

The interaction between the ionizing radiation and matter is completed in approximately 10^{-13} seconds and the supplied energy in this event originates pairs of ions (positive ions and electrons) and excited molecules. These are concentrated in traces along the trajectory of the ionizing species and its distribution is determined by the type and the energy of the ionizing radiation. The reaction of these ions and excited molecules generate basically free radicals which in turn originate the most interesting radioinduced reactions from the point of view of the polymer structure modification.

The radiation competes with other forms of free radical production, such as thermal initiation which at high temperatures does not require of an initiator; however, at lower temperatures peroxides, photochemical initiation and chemical initiation by means of redox catalysts are used. In principle, these techniques happen to be more economical, but radiation presents more advantages since it leaves no residues in the final product. Moreover, better process control can be achieved through the applied radiation dosage and the initiation can also be performed at room temperature resulting in minor thermal damage for the treated system.

The first mass production commercial applications of radiation chemistry around the 50s, were the polymer modification and sterilization of disposable medical products. These techniques continue to be the most frequent applications at industrial level of radiation processing.

**Título de la Tesis: “Química de las radiaciones en polímeros modificaciones
inducidas por radiación gamma en polietileno”**

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

The studies realized in synthetic polymers demonstrated that crosslinking and chain scission are among the most important radioinduced reactions. Due to the former processes some material are degraded by irradiation ,but others ,ie. polyethylene show improved mechanical and thermal properties after controlled irradiation. The property improvements results from the crosslinking between adjacent polymeric chains, such as the rubber vulcanization process.

In the present work, it has been studied the radioinduced modifications in low density lineal polyethylene when they are exposed to ^{60}Co gamma radiation. These materials are obtained by polybutadiene catalytic hydrogenation previously synthesized by anionic polymerization. This type of synthesis allows the obtention of model materials with homogeneous chemical structure, a controlled number of short branches and a very narrow molecular weight distribution since they are practically monodisperse ($M_w/M_n \leq 1.1$).

In order to obtain these butadienes by anionic syntheses, the reactants are rigorously purified and must be processed in inert atmosphere under high vacuum. The polymerizations are realized at room temperature using glass reactors in which containers with breakable seals are welded to transfer the reactants to the reaction vessel. *Tert*-butil lithium was used as an iniciator and cyclohexane as polymerization solvent.

The obtained butadienes are characterized by several experimental techniques such as: i) infrared spectroscopy (FTIR) in order to determine the material microstructure, ii) gel permeation chromatography (GPC) with which the average molecular weights in number and in weight, M_w and M_n , and polydispertion are determined and iii) rheometric techniques to analyze the rheological behavior of these lineal materials.

After their characterization, the polybutadienes are hydrogenated employing a heterogeneous catalysts: Pd (5%) supported on calcium carbonate or barium sulfate, in a stainless steel high pressure reactor employing cyclohexane or heptane as solvents. The reaction temperature in some experiments was 75 °C and in others at 100 °C, until the total polybutadiene hydrogenation is achieved. This hydrogenation step presented variable yields and several experiments were required until the reaction condition to obtain 100 % polybutadiene hydrogenation were found. One of the motives was the variable reactivities of the several batches of catalysts employed. The best results were obtained with the Pd supported on barium sulfate catalyst using heptane as solvent at 100 °C. The hydrogenated

Título de la Tesis: “Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno”

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

polybutadiene were also characterized by several experimental techniques such as FTIR, GPC and proton magnetic resonance RMN-¹H. These techniques allows to prove the total double bonds hydrogenation, the lack of oxidized species and that no significant changes were introduced in the initial low polybutadiene polydispersion during hydrogenation.

The hydrogenated polybutadiene (PBH) is structurally equivalent to the low density lineal polyethylene (LLDPE) and it is also considered an adequate random copolymer ethylene-butene,1 (EBC) model.

Samples of these polyethylene were molded and stored under high vacuum to avoid the presence of oxygen during irradiation. The oxygen reacts quickly with some radioinduced species, such as free radicals and produces the sample oxidative degradation.

The irradiation of the samples used in different experiences was performed with ⁶⁰Co sources at the Centro Atómico de Ezeiza (CAE) facilities belonging to the Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

The irradiated samples were analyzed by several experimental techniques such as: i) Soxhlet extraction to obtain the insoluble gel fractions, (W_{GEL}), which are directly related with the radioinduced crosslinking efficiency; ii) GPC to analyze the polydispersion variation as a result of the crosslinking and chain scission reactions, allowing to estimate the percentage of the produced scission; iii) low angle light scattering (LALLS) to determine the evolution of the absolute weight average molecular weight, M_w and iv) membrane osmometry (OM) to determine the evolution of number average molecular weight, M_n . All these techniques as a whole allow the estimation of a very important parameter such as the necessary dosage to get the gel point (D_{GEL}), which is the minimal dosage needed to form an insoluble material residue (gel) for the first time.

The availability of homogeneous materials with low initial polydispersion made it easier to elaborate a completely general theoretical model - developed in Appendix A- which permits to estimate the evolution of different parameters such as W_{GEL} and the average molecular weights with the applied radiation dosage.

The experiences were designed to analyze the influence of different variables that could affect the efficiency of the first radioinduced reactions in polyethylene. Initially, two model polyethylenes with different molecular weights were irradiated at room temperature in order to analyze the influence of this variable in the evolution of the induced reactions in

Título de la Tesis: "Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno"

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

both materials. The theoretical and experimental results allowed us to observe that radioinduced reactions generate changes of the same order in the two polymers, but they are more noticeable in the higher molecular weight polymer since this one requires proportionally a minor dosage to reach the gel point, D_{GBL} . This is consistent with the fact that radioinduced reactions follow a random process in which all bonds have the same probability of being attacked and so in the case of the higher molecular weight polymer it is possible to produce a greater number of reactions simply because it has more bonds. The evolution of the gel fractions and the molecular weights with the dosage follows the same tendency in both molecular weights, which is reasonable for polymers that have basically the same chemical structure.

Later, one of the polyethylene of the same previous experience was irradiated also at high temperature (135 °C) and the results were compared with the ones obtained previously at room temperature. The irradiation of the high temperature irradiated samples was performed at Tokio University (Japan) where a ^{60}Co source system adequate for this process was available. It was possible to observe a mayor radioinduced reaction efficiency when irradiating the polymer in melted state.

The effect of the presence of two phenolic antioxidant concentrations, Irganox (Ciba-Geigy) was also analyzed, during the irradiation of another polyethylene model synthesized for this experience. This material was irradiated under vacuum and at room temperature. The results obtained permitted to corroborate that the antioxidant presence interferes in the polymer radiation chemistry retarding the production of the principal radioinduced reactions, which implies the need for mayor radiation dosage to achieve the same efficiency in these reactions. However, in spite of the retardation effect, the evolution of the gel fractions and molecular weights with the radiation dosage follows the same tendency observed in the irradiated polymer without antioxidant.

Furthermore, changes in the mechanical properties of one of the model polyethylenes were studied by means of rheometric tests in the melt state. The samples were irradiated at room temperature, in vacuum and without antioxidant. The results obtained allowed to observe the variation of the structural properties with the dosage of radiation applied.

Título de la Tesis: “Química de las radiaciones en polímeros modificaciones inducidas por radiación gamma en polietileno”

Doctorado en Química

Autor: Andreucetti, Noemí

Directores: Ing. Osvaldo Curzio - Dr. Enrique Vallés

The experiences performed allowed to establish that even though the crosslinking reactions are the principal radiation effect, a main chain scission is also produced, although in a lower percentage (inferior to 6%). Finally, it was also observed that the theoretical values estimated through the elaborated probabilistic model match very well the experimental data in all the range of studied dosages.
