

Título de la Tesis: “Modificación de Poliolefinas post reactor”

Magíster en Química

Autor: Ciolino, Andrés Eduardo

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Failla

### Resumen

La modificación química de poliolefinas post-reactor es una de las técnicas más utilizadas para lograr cambios en la estructura de los polímeros comerciales, sin necesidad de modificar el proceso de polimerización. Una de las técnicas más conocidas es aquella que se denomina “*extrusión reactiva*” o “*grafting*” (del inglés, *to graft*, injertar), en la que se pretende injertar un grupo químico determinado a las cadenas hidrocarbonadas del polímero. En un proceso típico de injerto, se alimentan a un extrusor de termoplásticos la poliolefina comercial, el o los agentes químicos funcionalizantes y el peróxido orgánico iniciador, produciéndose la modificación química en el mismo fundido polimérico.

En el caso particular de este trabajo, se estudiaron las reacciones de injerto de dos compuestos polares a un polietileno lineal de baja densidad comercial (PELBD), utilizándose el peróxido 2,5-dimetil, 2,5-di(terbutilperoxi)hexano (DBPH) como iniciador. Los agentes funcionalizantes estudiados fueron el ácido N-carbamil maleámico (ACM, sintetizado en nuestros laboratorios), y el ácido 10-undecenoico (AU, ácido undecilénico comercial).

Para generar un medio de reacción homogéneo, el injerto se llevó a cabo utilizando una mezcladora de termoplásticos *Brabender Plastograph®*, utilizándose en todos los casos las mismas condiciones experimentales.

Título de la Tesis: “Modificación de Poliolefinas post reactor”

Magíster en Química

Autor: Ciolino, Andrés Eduardo

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Failla

Los materiales obtenidos fueron químicamente caracterizados mediante espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Se pudo establecer la presencia de nuevos grupos funcionales en la estructura de los polímeros modificados, y la manera en que las distintas concentraciones de agente funcionalizante e iniciador afectan a la reacción de injerto. Para el caso específico del ACM, se comprobó que el grado de injerto depende tanto de la concentración del agente funcionalizante como de la del iniciador; mientras que para el AU, el injerto parece depender de la concentración de peróxido utilizada.

El comportamiento térmico fue estudiado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y se determinaron los valores de entalpía ( $\Delta H_f$ ) y temperatura ( $T_f$ ) de fusión de los polímeros químicamente modificados.

El comportamiento en fundido fue estudiado mediante ensayos de flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud, determinándose los valores de las funciones materiales – fundamentalmente,  $G'(\omega)$  y  $\eta'(\omega)$  – en un rango amplio de frecuencias. Se comprobó que las funciones materiales de los polímeros modificados con ACM presentan valores mayores que los del PELBD original, presumiblemente debidos a la ocurrencia de reacciones de entrecruzamiento mediadas por el efecto conjunto del agente funcionalizante y el peróxido orgánico durante el proceso de funcionalización. Por su parte, las funciones materiales de los polímeros modificados con AU mostraron cambios con respecto a las del polímero original sólo cuando se prepararon mezclas reactivas utilizando bajas concentraciones de agente funcionalizante y altas de peróxido.

Título de la Tesis: “Modificación de Poliolefinas post reactor”

Magíster en Química

Autor: Ciolino, Andrés Eduardo

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Failla

### Abstract

The chemical modification of polyethylene (PE) is a valid route to generate new materials with enhanced or specific new properties that are potentially useful. The grafting of polar groups onto the polymer chain is one of the most common modification followed to modify the polarity of PE's. The grafted PE is used in many applications, and can be useful as a chemical coupling agent and a compatibilizer in blends and fillers.

The free radical grafting in the melt is one of the preferred methods used for the modification because it offers an adequate balance between cost and performance. The method involves the reaction between the polymer and a vinyl-containing monomer, which is able to graft onto the molecular chain in the presence of free radicals that are usually generated from the thermal decomposition of an organic peroxide. A great variety of polar monomers have been used for grafting into the molecular chain of PE, and the most used are acrylic acids, acrylic esters, maleic anhydride, unsaturated carboxylic derivatives and vinyl silanes. All these monomers are relatively small molecules that differ in their functional groups.

In this work, the melt grafting of N-carbamyl maleamic acid (NCMA) and 10-undecenoic acid (undecylenic acid, UA) onto lineal low density polyethylene (LLDPE) using different concentrations of 2,5-dimethyl-2, 5 di (tertbutylperoxi) hexane (DBPH) as initiator was carried out in the chamber mixer of a *Brabender Plastograph™* equipment. The grafted materials were characterized using FTIR spectroscopy and

Título de la Tesis: “Modificación de Poliolefinas post reactor”

Magíster en Química

Autor: Ciolino, Andrés Eduardo

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Failla

Differential Scanning Calorimetry (DSC). The rheological behavior of the molten polymers was determined in small-amplitude oscillatory shear flow tests.

The concentration of NCMA and peroxide ranged from 0.8 to 3.6 % (w/w) and 0.5 to 0.2% (w/w), respectively. For this particular system, the grafting efficiency depends on NCMA and initiator concentrations according to spectroscopic data. The experimental results show that the grafted materials have a thermal behavior similar to LLDPE resin. The rheological results indicate that NCMA promotes crosslinking between polymer chains. The viscosity  $\eta'(\omega)$  and the elastic modulus  $G'(\omega)$  measured at low frequencies increase with the concentration of NCMA.

The concentration of UA and peroxide ranged from 1 to 4% (w/w) and 0.025 to 0.1% (w/w), respectively. The evidence of the grafting of UA as well as its extent was determined by analysis of FTIR spectra of all grafted materials. According to this analysis, the grafting efficiency seems to depend on DBPH concentration.

The modification process slightly affects both the melt elasticity and viscosity of the LLDPE. The rheological results showed that LLDPE-g-UA displayed lower values of  $G'(\omega)$  and  $\eta'(\omega)$  than the polymer modified with peroxide. Moreover, the values of these properties were even lower than those corresponding to the LLDPE when a concentration of 4% (w/w) of UA was used. On the other hand, the thermal properties such as the melting temperature ( $T_f$ ) and fusion enthalpy ( $\Delta H_f$ ) measured using DSC were not altered in a great extent by the modification.