

Título de la Tesis: “Síntesis de polipropileno ramificado por mezclado reactivo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Guapacha Martínez, Jorge Ariel

Director: Quinzani, Lidia María - Vallés, Enrique Marcelo - Failla, Marcelo Daniel

Resumen

El Polipropileno (PP) es una de las poliolefinas que presenta mayor consumo en el mercado mundial de los plásticos. El PP obtenido industrialmente posee buenas propiedades, tales como, baja densidad, alto punto de fusión, alta resistencia química y buena rigidez. Sin embargo, la estructura lineal de las moléculas de PP limita su uso en aplicaciones donde la deformación extensional es el proceso dominante, como en los procesos de termoformado, espumado, y moldeado y laminado por soplado. Desde hace algunas décadas hay un interés creciente en proporcionarle al PP adecuadas propiedades elongacionales que amplíen su rango de aplicación. En este sentido, una de las estrategias es modificar la topología de las moléculas lineales adicionándoles ramificaciones (PP_r). Esta modificación ya se ha logrado por varios métodos: síntesis directa en presencia de comonómeros, irradiación y extrusión reactiva. El objetivo del presente trabajo de tesis es producir PP con propiedades en estado fundido mejoradas mediante la incorporación de ramificaciones a un PP lineal usando el procesamiento de mezclado reactivo en presencia de agentes entrecruzantes (AE) no explorados previamente, y comparar las estructuras moleculares logradas, así como las propiedades reológicas y térmicas de los materiales obtenidos. La síntesis se realiza partiendo de un PP que se encuentra funcionalizado con anhídrido maleico (PP_g). Este material cuenta con 0.74 %p/p de grupos anhídrido (GA), es decir, aproximadamente 3.6 GA por molécula promedio de PP_g. La alta reactividad de los GA en el PP_g se aprovecha para que estos reaccionen con especies de diferente naturaleza química y funcionalidades, como son el glicerol, el 1,4-butanodiol (BD), una resina epoxi (RE) y la p-fenilendiamina (FDA). El proceso de modificación del PP_g consiste en mezclarlo a 190°C en una mezcladora de laboratorio tipo Brabender Plastograph con diferentes dosis de los AEs. Las moléculas del agente reaccionan con los GA del PP_g generando nuevos grupos funcionales a partir de los cuales se producen las estructuras ramificadas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados usando espectroscopia de infrarrojo (IR), cromatografía de exclusión de tamaño con detectores múltiples (SEC-MD), reología rotacional con flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud, y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los resultados de IR confirman que los AEs reaccionan con los GA siendo la FDA la que consume mayor proporción de los GA a igual relación de moles de AE respecto de GA. Los resultados de esta técnica sugieren que la FDA es el agente más eficiente, que presenta mejor dispersión en el PP_g. La caracterización por SEC-MD permite comprobar que en todos los casos aparecen especies de mayor peso molecular, y que la complejidad molecular obtenida aumenta con la concentración de AE. Además, los resultados de esta técnica apoyan la conclusión de la alta reactividad de la FDA y su mejor dispersión, ya que con muy bajas concentraciones se produce la desaparición de moléculas lineales de todos los tamaños para dar lugar a un nuevo material ramificado de peso molecular similar al obtenido en los otros sistemas usando concentraciones más altas. Cabe señalar que tanto el glicerol como la RE y la FDA generan fracciones de material insoluble a concentraciones relativamente altas. No así en el BD, donde, aun habiendo explorado concentraciones molares mayores a las usadas en los otros sistemas, nunca se observa la presencia de geles. La técnica SEC-MD permitió, además, inferir un índice de ramificación promedio en aquellos materiales sin presencia de geles. Este índice toma un valor creciente con el peso molecular y alcanza un valor máximo de aproximadamente 0.4 ramas cada 1000 unidades monoméricas (2 ramas cada 104 carbonos) en el caso de la FDA y el glicerol. En cuanto al comportamiento viscoelástico, todos los polímeros presentaron módulos dinámicos mayores a los del PP_g, siendo mayor el aumento del módulo elástico a bajas frecuencias, y creciente con la concentración de AE. Este incremento se debe a la presencia

Título de la Tesis: “Síntesis de polipropileno ramificado por mezclado reactivo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Guapacha Martínez, Jorge Ariel

Director: Quinzani, Lidia María - Vallés, Enrique Marcelo - Failla, Marcelo Daniel

de nuevas estructuras moleculares, más complejas que las iniciales, que presentan procesos de relajación asociados más lentos que los de las estructuras lineales. A medida que el grado de modificación de los polímeros aumenta, se observa la aparición de un punto de inflexión en las curvas de viscosidad dinámica de los materiales. Esto se puede relacionar con la presencia de dos tiempos de relajación dominantes en las estructuras moleculares presentes. Se observa, además, que el tiempo de relajación dominante a altas frecuencias es muy similar en todos los PPrs y es de 5 a 10 veces mayor el tiempo de relajación del PPg, mientras que el tiempo de relajación de las nuevas estructuras complejas, que domina a bajas frecuencias, es entre 100 y 300 veces mayor el correspondiente a altas frecuencias. En cuanto a la viscosidad a velocidad de deformación de corte nula de los PPrs, ésta resulta menor a la que se estimaría para estructuras lineales ($\eta_0 \sim M_w^{3.4}$) de PPg. Esto puede ser consecuencia de una disminución del radio de giro de las especies generadas respecto de las lineales equivalentes (lo que suele ocurrir en moléculas de pesos moleculares no muy altos), o de una reducción relativa de interacciones debido a la presencia de los puntos de entrecruzamiento. Todos los polímeros sintetizados presentaron comportamiento termo-reológico complejo, con energías de activación de flujo que resultan dependientes del ángulo de desfase, es decir, del estado de tensiones del material. Los valores obtenidos de energía de activación resultan crecientes con el aumento del ángulo de desfase (frecuencias más chicas), y confirman la presencia de estructuras ramificadas en los PPrs. El análisis térmico de los polímeros permitió observar que el proceso de fusión del PPg no se ve significativamente afectado por la modificación química, y que la presencia de ramificaciones tampoco tendría un efecto muy importante en la cristalización, aunque sería relativamente más notable que en la fusión. La temperatura y entalpía de cristalización resultan iguales o levemente inferiores a las del PPg en prácticamente todos los materiales, excepto en el caso de los obtenidos con la RE que muestran un aumento gradual con la concentración de AE. Este comportamiento puede deberse a los efectos opuestos que tienen sobre el proceso de nucleación, el consumo de GA y la generación de puntos de entrecruzamiento a medida que aumenta la concentración de AE utilizada. Por otro lado, todos los PPrs presentan energías de activación de cristalización mayores a las del PPg, lo que señala que cristalizan más lentamente que el polímero original. Es decir, en todos los casos, la movilidad de las macromoléculas, la cual se ve restringida debido a la presencia de las estructuras ramificadas, genera un aumento de la energía de activación de cristalización, sin que se distinga un ordenamiento en función del tipo de AE utilizado. Resumiendo, la FDA demostró ser la sustancia más eficiente en comparación con los dos alcoholes y la resina epoxi, en la modificación de PPg. Con concentraciones muy pequeñas de la diamina se lograron PPrs con valores de peso molecular equivalentes al de los otros sistemas en los que se ha usado dosis mayores, y distribuciones más angostas de pesos moleculares con valores relativamente grandes de cantidad de ramas por molécula.

Título de la Tesis: “Síntesis de polipropileno ramificado por mezclado reactivo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Guapacha Martínez, Jorge Ariel

Director: Quinzani, Lidia María - Vallés, Enrique Marcelo - Failla, Marcelo Daniel

Abstract

Polypropylene (PP) is one of the most widely used polyolefin polymers. It has good properties, such as low density, high melting point, high chemical resistance and rigidity. However, the linear structure of the PP molecules limits its use in applications such as in thermoforming, foaming, and blow molding, where the extensional deformation is the dominant process. During the last decades, there has been a growing interest in providing the appropriate elongational properties to PP to extend its range of application. In this sense, one strategy that can be used is the modification of the topology of the linear molecules by the addition of long chain branches (PP_r). This modification has been already been achieved by various methods: direct synthesis in the presence of comonomers, irradiation and reactive extrusion.

The objective of this thesis is to produce PP with improved melt properties by the addition of long chain branches to a linear PP using reactive mixing in the presence of crosslinking agents (CA) not previously explored, and to compare the obtained molecular structures, as well as the rheological and thermal properties of the synthesized materials.

The synthesis is performed using a maleic anhydride grafted PP (PP_g). This material has 0.74 wt% of anhydride groups (AG), that is, approximately 3.6 AG per average molecule of PP_g. The great reactivity of the AG of the PP_g is used to modify this polymer with CAs of different chemical nature and functionality, such as glycerol, 1,4-butanediol (BD), an epoxy resin (RE) and p-phenylenediamine (FDA). The modification process involves mixing the PP_g with different doses of the CAs at 190°C in a *Brabender Plastograph* mixer. The reaction between the CAs and the AG of PP_g generate new functional groups from which the branched structures are produced.

The materials obtained were characterized using infrared spectroscopy (IR), size exclusion chromatography with multiple detectors (SEC-MD), rotational rheology using small amplitude oscillatory shear flow, and differential scanning calorimetry (DSC).

The results of IR confirm that the reaction between the AG and the CAs takes place, and suggest that the FDA is the agent that consumes the larger proportion of AGs at the same molar ratio of CA to AG. The results also suggest that the FDA is the most efficient CA presenting the best dispersion in the bulk of PP_g. As the concentration of CA

Título de la Tesis: “Síntesis de polipropileno ramificado por mezclado reactivo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Guapacha Martínez, Jorge Ariel

Director: Quinzani, Lidia María - Vallés, Enrique Marcelo - Failla, Marcelo Daniel

increases, the characterization using SEC-MD confirms the existence of higher molecular weight species in the PPRs with increasing molecular complexity. Moreover, the results of this technique support the conclusions obtained from infrared spectroscopy regarding the high reactivity of the FDA and its good dispersion. Very low concentrations of FDA produces the disappearance of all sizes of linear molecules of PPg and yields a branched material similar to that obtained using higher concentrations of the other CAs. Glycerol, RE and FDA generate fractions of insoluble material at relatively high concentrations. BD, on the other side, did not produce gel fraction at any of the explored concentrations even though higher values were used in this systems. Making use of SEC-MD, an average branching index of the modified PPRs was estimated in those materials that did not show evidence of gels. This index is observed to increase with molecular weight and to reach a maximum value of about 0.4 branches per 1000 monomer units (that is, two branches every 10^4 carbons) in the case of FDA and glycerol.

Regarding the viscoelastic behavior, all synthesized polymers display higher dynamic moduli than PPg that increase with the concentration of CA. This effect is more noticeable in the elastic modulus at small frequencies. The increment of the dynamic properties is due to the presence of new and more complex molecular structures with relaxation processes that are slower than those of the original linear ones. As the degree of modification of the polymer increases, an inflection point appears in the curves of dynamic viscosity. This may be related to the presence of two dominant relaxation times in the molecular structures. The dominant one at high frequencies is 5 to 10 times larger than the relaxation time of PPg and is similar for all PPRs. The relaxation time that characterizes the new complex structures at low frequencies has a value 100 to 300 times larger than the former relaxation time. As for the zero shear-rate viscosity of the PPRs, it is lower than that estimated for linear structures ($\eta_0 \sim M_w^{1.4}$) of PPg. This may be a consequence of a decrease in the radius of gyration of the generated species in comparison to that of equivalent linear ones (which is an effect normally observed in branched molecules of not too high molecular weights), or of a reduction of the degree of interactions between molecules due to the presence of the crosslinking points. Moreover, all synthesized polymers displayed thermo-rheological complex behavior, with flow activation energies that depend on the phase angle, that is, on the state of stress of the material. The values of calculated flow activation energy increase with increasing the phase angle (decrease in frequencies) confirming the presence of branched structures in the PPRs.

Título de la Tesis: “Síntesis de polipropileno ramificado por mezclado reactivo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Guapacha Martínez, Jorge Ariel

Director: Quinzani, Lidia María - Vallés, Enrique Marcelo - Failla, Marcelo Daniel

According to the thermal analysis of the polymers, the melting and crystallization processes of PPg are not significantly affected by the chemical modification of the polymer, being the crystallization process slightly more affected than the fusion one. For example, the crystallization temperature and enthalpy are equal or slightly lower than those of PPg in almost all materials, except in the case of the PPrs obtained with RE that display a gradual increase with the concentration of AE. This behavior may be due to two opposing effects on the nucleation process, the consumption of AGs and the generation of crosslinking points as the concentration of CA increases. Furthermore, all PPrs have crystallization activation energies larger than those of PPg, indicating that the modified polymers crystallize at slower rate than PPg. This effect, which does not depend on the chemical structure associated to the CA used, is due to the restricting effect of the generated branched structures.

Summarizing, the FDA has proven to be the most efficient crosslinking agent in the modification of PPg in comparison to the tested alcohols and the epoxy resin. With very low concentrations of the diamine, it was possible to obtain branched polymers with similar values of average molecular weights, narrower molecular weight distributions and larger amount of branches per molecule than with the other CAs.