

Título de la Tesis: "Modificación química de copolímeros estireno-butadieno"

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

Resumen

Los copolímeros estireno-butadieno constituyen uno de los materiales más ampliamente utilizados en la industria del caucho debido a que permiten combinar propiedades características de un elastómero con las de un termoplástico. Su naturaleza no polar los convierte en materiales con baja energía superficial y pobre capacidad de adhesión. Esto ocasiona inconvenientes en algunas de sus aplicaciones, especialmente en aquellas en que el material debe ser adherido a otros sustratos y se requiere que la unión sea mecánicamente resistente y suficientemente duradera.

Para mejorar la capacidad de adhesión de estos materiales se suelen emplear diversos tratamientos, entre los más comunes y estudiados se encuentra los tratamientos de irradiación, plasma, descarga corona, halogenación, y el injerto de determinados monómeros funcionalizados. Este último ofrece diversas ventajas respecto de los anteriores y puede ser aplicado mediante dos métodos, uno cuando el polímero se encuentra disuelto en un solvente adecuado y otro cuando el polímero se encuentra en estado fundido denominado en masa. De estos dos, el método en masa es de mayor interés industrial porque los grupos funcionales pueden ser injertados al polímero en forma controlada durante las etapas de procesamiento y también porque su implementación resulta relativamente fácil e implica bajos costos, evitando además el uso de solventes orgánicos. Existen numerosos antecedentes en la literatura acerca del injerto de diferentes monómeros polares a copolímeros estireno-butadieno realizados en solución. Por el contrario, es escasa la información que existe sobre el injerto o funcionalización que se realiza en estado fundido.

Las reacciones de injerto se pueden inducir de distintas maneras cuando se aplica el método en masa o el de solución, pero la que se emplea habitualmente o la más común es la que se basa en un mecanismo radicalario. La información disponible sobre este mecanismo es suficiente como para entender con cierto grado de detalle los fenómenos que ocurren durante el proceso. El mecanismo radicalario requiere de un iniciador, que comúnmente es un peróxido orgánico, capaz de producir radicales libres reactivos por descomposición térmica. Dichos radicales reaccionan con el polímero, generando un macrorradical que a su vez puede atacar a las moléculas del agente funcionalizante promoviendo su injerto en el polímero.

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

El objetivo de la Tesis fue modificar químicamente copolímeros estireno-butadieno en estado fundido, a través del injerto de monómeros polares por medio del mecanismo radicalario. El propósito fue cambiar sus propiedades superficiales de manera de mejorar su capacidad de adhesión cuando son pegados con adhesivos comerciales comúnmente empleados en la industria del calzado.

En el trabajo se utilizaron dos copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS) comerciales. Uno de ellos fue proporcionado por Repsol-YPF Química S.A. (España), conocido comercialmente con el nombre de Solprene 410 y el otro fue suministrado por ATOFINA S.A (Bélgica), denominado comercialmente Finaprene 602D. El polímero Solprene contiene 30% de estireno, mientras que el Finaprene 40%.

Los agentes funcionalizantes seleccionados fueron el anhídrido maléico (MA) y ácido N-carbamil maléico (ACM). Este último, fue sintetizado a partir de MA y urea de acuerdo a un procedimiento disponible en la literatura. Como iniciadores se utilizaron peróxido de benzilo (BPO) y 2,5 dimetil 2,5 diterbutil peroxihexano (DBPH). El Solprene se modificó solamente con MA y DBPH, mientras que la modificación del Finaprene se realizó con MA y ACM usando BPO o DBPH como iniciador.

El procedimiento seguido para modificar los polímeros dependió del tipo de iniciador usado. Cuando se utilizó BPO, los componentes reactivos fueron mezclados usando una mezcladora de termoplásticos induciendo la reacción química de injerto a 140 °C durante 7 min. En el caso que se utilizó DBPH, el procedimiento se dividió en dos etapas. En principio se efectuó un mezclado exhaustivo en estado fundido a 140 °C utilizando la mezcladora para lograr una distribución homogénea de reactivos. En una segunda etapa, la mezcla reactiva se moldeó en forma de láminas en una prensa hidráulica a 190 °C durante 20 min para inducir la reacción química. Fue preciso utilizar este procedimiento para obtener los materiales modificados en la forma requerida para su posterior caracterización, dado que el uso de DBPH produjo elevados niveles de entrecruzamiento que impidieron el reprocesamiento del material para adecuarlos a su caracterización con las técnicas utilizadas.

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

En el estudio desarrollado se exploró el efecto de la concentración de funcionalizante y de iniciador sobre el grado de modificación de los polímeros. Para ello, se estudiaron concentraciones de funcionalizante comprendidas entre 0.5 y 3% p/p tomando como base 100 g de polímero, mientras que se exploraron cantidades de peróxido que dieran concentraciones de grupos peroxi en el rango entre 0.75 y 6×10^{-4} % mol por 100 g de SBS.

La caracterización de los SBS funcionalizados se realizó mediante técnicas espectroscópicas y determinación de propiedades relacionadas a las características superficiales como ángulo de contacto y fuerza de adhesión. Las técnicas de Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) en el modo transmisión y la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) fueron utilizadas para caracterizar los polímeros originales y los modificados obtenidos luego de un proceso de purificación realizado para eliminar todos los productos secundarios de reacción por ejemplo, funcionalizante no injertado, subproductos de la descomposición del peróxido, etc. El estudio de FTIR permitió verificar el injerto de los agentes funcionalizantes a la cadena polimérica mediante la detección de las bandas de absorción características de sus grupos funcionales, o de productos derivados de ellos, en los espectros de los materiales modificados. Al mismo tiempo, esta técnica espectroscópica fue una herramienta muy valiosa para cuantificar la cantidad de monómero efectivamente injertado al SBS y también para poder proponer un mecanismo probable a través del cual transcurre el injerto.

Los cambios en las propiedades superficiales fueron estimados a través de medidas del ángulo de contacto empleando agua bidestilada como líquido de referencia. Para este fin se empleó el método de dimensión de la gota, que constituye una vía indirecta para obtener el ángulo de contacto. Este método se basa en calcular el ángulo de contacto a partir del diámetro de contacto de una gota de agua de volumen constante depositada sobre la superficie del material. La capacidad de adhesión de los SBS fue evaluada mediante ensayos de fuerza de pelado en T sobre uniones adhesiva formadas por polímero y un adhesivo poliuretánico (PU) de uso comercial. Estos ensayos fueron realizados en una máquina de ensayos mecánicos universales.

Los resultados surgidos del análisis espectroscópico permitieron confirmar la modificación química de los copolímeros SBS. Fue posible corroborar el injerto de MA a los copolímeros

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

cuando se utilizó BPO y DBPH como iniciadores siguiendo la evolución de las bandas de absorción asociadas a grupos carbonilos. Cuando se empleó DBPH, además del injerto se produjeron niveles de entrecruzamiento elevados generando un material insoluble y termoestable. Por el contrario, cuando se utilizó BPO, no se produjeron nivel de entrecruzamientos detectables, es decir los polímeros modificados fueron termoplástico y pudieron ser solubilizados con solventes adecuados.

Cuando el Finaprene se modificó con ACM y BPO se encontró que la cantidad de monómero injertado aumenta, pasando por un valor máximo, con el aumento de la concentración de monómero o de peróxido. La máxima cantidad de ACM injertada fue de 0.49% cuando se empleó 1 % p/p de ACM y 1.5×10^{-4} %mol de grupos peróxido para modificar el polímero.

El ACM se descompuso térmicamente en las condiciones necesarias para inducir las reacciones de injerto sobre el Finaprene con el iniciador DBPH. De esta manera, resultaron injertadas especies químicas derivadas de la descomposición del ACM, que no pudieron ser adecuadamente identificadas utilizando las técnicas de caracterización disponibles, pero grupos funcionales de naturaleza similar al monómero fueron injertados al polímero. Debido a la descomposición del ACM no fue posible cuantificar la cantidad injertada, no obstante se pudo establecer un parámetro indicativo del nivel de injerto siguiendo la evolución de bandas de absorción de grupos carbonilo. Se encontró que utilizando 1% de ACM y 3×10^{-4} %mol grupos peróxido de DBPH se alcanzan los niveles más elevados de grupos funcionales ligados a la cadena polimérica.

El ángulo de contacto de los SBS funcionalizados en función de la concentración de MA mostró diferentes tendencias de acuerdo al tipo de copolímero estudiado. En el caso del Solprene, el ángulo de contacto de los materiales funcionalizados resultó mayor que el medido para el SBS puro. Por el contrario, en el caso del Finaprene, los valores del ángulo de contacto de los SBS modificados fueron menores que el del polímero puro. De esta manera, la superficie de los materiales obtenidos a partir de Finaprene tienen una naturaleza más hidrofílica que el polímero puro como consecuencia de la incorporación del funcionalizante.

En el caso de la modificación del Finaprene con ACM y BPO, se midieron ángulos de contacto menores a los correspondientes al polímero puro. El ángulo de contacto disminuye pasando por un

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

valor mínimo cuando la concentración de monómero o iniciador aumenta. El valor mínimo de ángulo de contacto fue medido en el caso que el copolímero Finaprene fue modificado con 1% de ACM y 1.5×10^{-4} %mol de grupos peróxido. Se encontró que el ángulo de contacto disminuye en forma proporcional al grado de injerto.

En el caso del sistema ACM/DBPH el ángulo de contacto presentó la misma dependencia que en el caso de ACM/BPO, con la concentración de peróxido y monómero. En este caso, el valor mínimo fue observado cuando el polímero fue modificado con 2% de ACM y 3×10^{-4} %mol de grupos peróxido. El ángulo de contacto disminuye con el grado de funcionalización.

El injerto de MA aumentó la resistencia de pelado de la unión adhesiva Solprene/PU. El máximo valor de fuerza de pelado medido fue 600 N/m que corresponde al material obtenido modificando el polímero con 4% de MA y 3×10^{-4} % mol de grupos peróxido, que duplica el valor medido para el polímero puro. La modificación del Finaprene también produjo un aumento de la fuerza de pelado de las uniones formadas con los materiales injertados. La fuerza de pelado máxima medida fue 2000 N/m, que corresponde al material obtenido a partir de la modificación con 4% de MA y 3×10^{-4} %mol de grupos peróxido, que es cuatro veces mayor que el valor de fuerza de pelado medida en uniones Finaprene/PU.

La fuerza de pelado de los materiales obtenidos modificando Finaprene con ACM y BPO aumenta con la concentración de peróxido y monómero. El valor de fuerza de pelado máximo fue 2900 N/m, que corresponde al material modificado con 1% de ACM y 1.5×10^{-4} % mol de grupos peróxido. Este valor que es aproximadamente cinco veces mayor que el valor medido en las uniones formadas por Finaprene/PU. En el caso de la modificación de Finaprene con ACM y DBPH la fuerza de pelado máxima que se registró fue 1250 N/m al emplear 1% de ACM y 3×10^{-4} %mol de grupos peróxido, y es algo más que el doble de la fuerza requerida para deshacer la unión adhesiva formada por el copolímero original.

Durante el desarrollo del trabajo de Tesis se inició un estudio sobre la modificación superficial de SBS, con el propósito de encontrar un camino alternativo a la funcionalización en masa. El método usado se basó en la información que existía en la literatura sobre la modificación superficial de

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

poliolefinas. Estos métodos consisten básicamente en proveer de sitios reactivos a la superficie de los polímeros empleando especies radicalarias generadas por descomposición de un peróxido en una solución acuosa. Estos sitios inducen el injerto de monómeros funcionalizados sobre la superficie de los materiales poliméricos. En el caso particular del presente trabajo, se empleó peroxodisulfato de potasio como iniciador mientras que acrilamida y ACM fueron utilizados como funcionalizantes. La incorporación de grupos funcionales nuevos a las cadenas moleculares del SBS ubicadas en zonas superficiales fue comprobada utilizando espectroscopia FTIR. Mediante análisis con un microFTIR se verificó que la modificación no se extiende más allá de 10 μm desde la superficie. Los ángulos de contacto de los materiales modificados fueron menores que los correspondientes al Finaprene puro, indicando un aumento en el carácter hidrofílico del material.

Título de la Tesis: "Modificación química de copolímeros estireno-butadieno"

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

Abstract

The copolymers of Styrene-Butadiene (SB) constitute an important class of materials widely used in the rubber-industry due to their ability to combine some properties associated to elastomeric materials with those related to a thermoplastic one. The rather non-polar nature of these copolymers leads to materials with low surface energy and poor adhesion properties. This causes problems in some applications, especially in those where the material has to be glued to other materials in a way to generate a long lasting and mechanical strong joint.

Several treatments are applied to improve the adhesion capacity of these copolymers. The most utilized and studied are irradiation, plasma or corona discharge, halogenation, and the grafting of functional monomers. The last method offers several advantages compared to the others. Two different procedures can be used to functionalized the SB. One of them is performed in solution using an appropriate solvent and the other can be carried out in the bulk when the polymer is in the molten state. The last procedure is of particular interest from a industrial point of view because the functionality can be introduced to the polymer in a controlled way during its processing and also because it is relatively simple to implement at low cost and the use of large quantities of organic solvents is avoided. There exist a large amount of reports in the open literature dealing with the grafting of different polar monomers onto SB copolymers that uses the solution method. However, the information available on the bulk modification of SB is limited.

The grafting can be induced following different ways when applying either the bulk or solution method, but the most common is the one based in a radicalary mechanism. The available information on this mechanism is large, which allows a reasonable knowledge of the phenomena. The radicalary mechanism requires an initiator, usually a organic peroxide, which produces free radical induced by a thermally activated reaction. Then, the free radicals reacts with the polymer yielding a macroradical, which in turn, reacts with the molecules of the functionalizing agent, leading to the grafting of the monomer into the polymer chains.

The aim of this Thesis was to modify styrene-butadiene copolymers by the grafting of polar monomers by means of a radicalary mechanism in the molten state. The purpose of the modification was to change the surface properties of the polymers in such a way as to improve

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

their adhesion capability when they are glue with a commercial polyuretanic adhesive commonly used in the shoe industry.

Two kinds of commercial block copolymers styrene-butadiene-styrene (SBS) were employed, one of them was provided by Repsol-YPF Chemie S.A. (Spain), commercial name Solprene 410, and the other was supplied by ATOFINA S.A. (Belgium), whose commercial name is Finaprene 602D. The polymer Solprene contains 30% of styrene, while Finaprene contains 40% of styrene.

Maleic anhydride (MA) and N-carbamyl maleamic acid (NCMA) were employed as functionalizing agents. The last one was synthesized employing MA and urea following a procedure suggested in the literature. Benzoyl peroxide (BPO) and 2,5 dimethyl 2,5 di-tert-butyl peroxy hexane (DBPH) were employed as initiators. Solprene was modified with MA and DBPH, while the Finaprene was modified with MA and NCMA using either BPO or DBPH as initiator.

The procedure followed to modify the polymer was set accordingly to the initiator used. When BPO was employed, the reactive components were homogeneously mixed using a thermoplastic mixer at 140 °C during 7 min while the chemical reaction was taken place. When DBPH was used the modification process was divided in two steps. Firstly, the reactive were mixed using the mixer at 140 °C during 7 min to produce a homogeneous dispersion of components. Then, the mixture was compress molded between the platens of hydraulic press heated at 190 °C during 20 min to induce the chemical reactions. This last step was necessary to obtain materials ready for their characterization because the use of DBPH produces a highly crosslinked material that cannot be process further.

The effect of the initiator and monomer concentration on the modification process of the polymer were studied. The concentration of functionalizing agent was varied between 0.5 and 3% w/w based on 100 g of polymer, while the initiator concentration was set in order to produce a concentration of peroxy groups between 0.75 and 6×10^{-4} %mol of peroxy based in SBS mass. The characterization of the modified polymers was carried out by applying spectroscopic techniques and measuring properties related to the surface characteristics as contact angle and peel strength. Fourier-Transform infrared spectroscopy (FTIR) was used in the transmission or attenuated total reflectance (ATR) for characterizing the original and modified polymer obtained after a

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

purification process applied to remove free monomer as well as products of secondary reactions. The IR study allowed to verify the grafting of functional monomers onto the polymer chain by the detection of the absorption bands associated to the chemical groups of the functionalising agent, or its derivative substance, in the spectra of the modified material. Also, the IR technique provided a mean to quantify the amount of monomer effectively grafted onto the polymer chains and to propose a mechanism for the grafting reaction.

The changes in the surface properties were estimated by contact angle measurements, using bi-distilled water as reference liquid. An indirect method based on determining the dimensions of a water drop was used to obtain the contact angle. The method allows estimating the contact angle from measuring the diameter of contact of a water drop of known volume lied on the surface of the material. The adhesion capability of the polymers was evaluated by T peel strength test on polymer/adhesive/polymer joints formed using a commercial polyurethane adhesive (PU). The peel tests were performed using a universal mechanical tester.

The analysis of the IR spectra allowed confirming the chemical modification of the SBS copolymers. The grafting of MA onto the copolymers using BPO and DBPH was verified by following the absorption bands of carbonyl groups. When DBPH was employed high levels of crosslinking were obtained in addition to the grafting of the MA, which generated an insoluble and thermostable material. On the contrary, the formation of a highly crosslinked material was not detected when the grafting was induced by BPO. Thus, the modified materials were soluble, in appropriate solvents, and with thermoplastic behaviour.

When Finaprene was modified with NCMA and BPO it was found that the amount of grafted monomer increases, passing through out a maximum value, with either the monomer or the peroxide concentration. The maximum amount of monomer grafted was 0.49% when using a concentration of 1% w/w and 1.5×10^{-4} %mol of NCMA and peroxy groups, respectively, for modifying the polymer.

The NCMA was decomposed under the modification condition needed to initiate the grafting reaction with DBPH on Finaprene. Thus, substances derivatives from the thermal decomposition of NCMA resulted incorporate into the molecular structure of the polymer. These chemical species

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

could not be appropriated identified using the available characterization techniques, but functional groups similar to the monomer were grafted into the macromolecules of the polymer. A quantitative analysis could not be made due to the decomposition of NCMA, however, it was possible to establish a parameter indicative of the level of grafting by measuring the evolution of absorption bands of carbonyl groups. It was found that the maximum amount of grafted group was obtained when the polymer was modified with a concentration of 1%w/w and 3×10^{-6} %mol of NCMA and peroxy groups respectively.

The contact angle displayed different tendency with the concentration of MA, when comparing the results obtained for the two polymers. In the case of Solprene, the contact angle of the functionalised polymers was higher than that measured for the pure SBS. On the other hand, when Finaprene was analysed, the values of contact angle measured on the modified materials were lower than that corresponding to the pure SBS. These results indicate that the surface of the Finaprene became more hydrophilic as a consequence of the incorporation of functional monomers.

In the case of the modifications of Finaprene with NCMA and BPO, contact angle lower than the corresponding to the pure SBS were measured. The contact angle decreased passing through a minimum value with the concentration of monomer and initiator. The minimum value of contact angle was measured when Finaprene was functionalized with concentrations of 1%w/w of NCMA and 1.5×10^{-6} %mol of peroxide. It was found that the contact angle decreased proportionally with the grafting degree.

The grafting of MA increased the peel strength of Solprene/PU joints. The maximum strength value measured was 600N/m, which corresponds to the polymer modified with 4%w/w of MA and 3×10^{-6} %mol of peroxide which is twice the strength measured for the pure polymer. In the case of Finaprene, the T peel strength of the modified polymers was higher than the value measured for Finaprene/PU joints. The maximum peel strength value was 2000 N/m, which corresponds to the material obtained using 4%w/w of MA and 3×10^{-6} %mol of peroxy groups, which is four times greater than the value measured for Finaprene/PU joints

Título de la Tesis: “Modificación química de copolímeros estireno-butadieno”

Doctorado en Química

Autor: Lassalle, Verónica Leticia

Directores: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo D. Failla

The peel strength of the SBS modified with NCMA and BPO increases with the concentration of either the monomer or the initiator. For this case, the maximum value of peel strength was 2900 N/m that was measured for the material modified 1%w/w of NCMA and 1.5×10^{-4} mol of peroxide. This value is about five times greater than the value measured in Finaprene/PU joints. In the case of the materials obtained from Finaprene modified with NCMA and DBPH, the maximum value of peel strength was 1250 N/m when the polymer was modified with 1%w/w of ACM and 3×10^{-4} mol of peroxide, which is about two times the peel strength of Finaprene/PU joints.

During the development of the thesis work a study on surface modification of SBS was initiated with the aim of finding an alternative modification method to the bulk one. The method was based on the information available in the literature on the surface modification of polyolefines, and consists in generate reactive sites on the polymer surface using radicalary species arising from the decomposition of a peroxide in a water solution. The active sites produce the grafting of monomer into the polymer macromolecules. In this part of the work, peroxydisulfate of potassium was used as initiator and acrylamide and NCMA were the selected functional monomers. The incorporation of new functional groups to the macromolecules located on the surface was verified by FTIR. By using a micro FTIR, it was verified that the procedure of grafting affects a restricted region on the polymeric sheet that is not deeper than 10µm from the surface. The values of contact angle measured for the modified material were lower than that corresponding to the Finaprene, indicating an increment in the hydrophilic character of the material.