

**Título de la Tesis: “Solubilización selectiva de polímeros comerciales a alta presión y temperatura: aplicación a la separación de mezclas y a reacciones de copolimerización”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Martini, Raquel Evangelina**

**Director: Dra. Silvia Elena Barbosa**

**Resumen**

Esta tesis incluye un análisis teórico detallado y un trabajo experimental sistemático, que permite predecir el comportamiento de fases de polímeros comerciales de alto peso molecular, en solventes hidrocarbonados a alta presión y temperatura. Estos estudios fueron aplicados a:

- El desarrollo de un proceso estandarizado, no contaminante, selectivo, rápido, con baja relación solvente/soluto, que facilite la separación y fraccionamiento de mezclas de polímeros comerciales y de sus copolímeros.

- La utilización de fluidos cuasi y supercríticos como medio de reacción para la obtención de copolímeros a partir de injertos de moléculas específicas sobre polímeros comerciales de alto peso molecular. El análisis teórico incluye la predicción del comportamiento de fases y el estudio de la solubilidad de polímeros en solventes. La primera parte se llevó a cabo utilizando la ecuación de estado PC-SAFT, que permitió determinar las regiones de miscibilidad e inmiscibilidad de los polímeros involucrados (polietileno (PE), poliestireno (PS) y polipropileno (PP)) en alcanos lineales (n-pentano, n-hexano y n-heptano). Estos estudios permitieron preestablecer las condiciones experimentales de la separación mediante el análisis relativo de la selectividad de los solventes, respecto de los polímeros. El estudio teórico de la solubilización de los polímeros involucró además, el análisis de la influencia de las propiedades del solvente y del polímero, así como de las variables del proceso sobre la solubilidad propiamente dicha.

Se diseñó, construyó y puso a punto una técnica de separación por solubilización selectiva de polímeros comerciales de alto peso molecular, mediante el uso de alcanos livianos a alta presión y temperatura. Se introdujeron modificaciones en el sistema inicial de descarga (expansión brusca) porque producía degradación en el polímero. Se efectuaron experimentos de solubilidad de PP y PS puros en n-pentano y n-heptano a 300 bar y distintas temperaturas, que permitieron establecer la ventana operativa para la separación de las mezclas físicas sin degradación de los polímeros. Los experimentos de separación de mezclas físicas de PP y PS, evidenciaron que la rapidez con que se logra la separación total está influenciada por la morfología de las fases PP y PS dentro de la mezcla y ésta, a su vez, es función del contenido relativo de los polímeros. Los resultados de la resistencia a la solubilización del PP puro y dentro de una mezcla, se interpretaron en términos de transferencia de masa y se propuso un modelo para cuantificarlo mediante el cálculo un “pseudocoefficiente” de transferencia. La aplicación de la separación a mezclas que contienen copolímeros de PP y PS mostró que, aunque el copolímero no puede separarse totalmente, la caracterización de las respectivas fases solubles e insolubles permite dilucidar su estructura.

Se presenta además, un análisis sistemático de la degradación sufrida por el PP en las etapas de prueba de la técnica de separación, determinándose que ésta es sólo mecánica y es producida por las altas velocidades de deformación de corte durante el proceso de descarga.

Se estudió la influencia de la temperatura y de la concentración de PP en la solución sobre la degradación y se modificó el sistema de descarga, evitándose este problema. El método de separación desarrollado demostró ser una técnica efectiva, rápida, no contaminante y que no produce degradación en los polímeros.

**Título de la Tesis: “Solubilización selectiva de polímeros comerciales a alta presión y temperatura: aplicación a la separación de mezclas y a reacciones de copolimerización”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Martini, Raquel Evangelina**

**Director: Dra. Silvia Elena Barbosa**

Teniendo en cuenta que las poliolefinas de alto peso molecular son solubles en alcanos livianos a alta presión y temperatura, se propuso usar estos solventes como medio de reacción para realizar injertos de estireno sobre PE comercial, utilizando  $\text{AlCl}_3$  como catalizador. La solubilización de polímeros en condiciones cuasicríticas incrementaría el rendimiento de la reacción debido a un mayor transporte del catalizador (baja viscosidad) y a una mayor superficie de interfase o de contacto entre los reaccionantes. La ocurrencia de la reacción, su extensión, y la arquitectura del copolímero, fueron comprobadas por cuatro técnicas de caracterización independientes. El producto de reacción incluye un copolímero con una cadena principal de PE e injertos de PS en sus cadenas pendientes, PE, estireno y PS homopolímero, no detectándose oxidación en ninguno de ellos. Por otra parte, las cadenas de PE no son escindidas. El contenido de PS y de copolímero aumenta con la cantidad de catalizador utilizada. El grado cristalinidad del producto de reacción disminuye a medida que aumenta el contenido de copolímero. El análisis morfológico del producto de reacción muestra que el copolímero se ubica preferencialmente en dos sitios, en la parte amorfa del PE, que forma esferulitas con lamelas helicoidales y dentro de microdominios esféricos.

La reacción se logra a partir de polímeros comerciales y los resultados, que son muy promisorios, podrían extenderse a otros sistemas en trabajos futuros.

**Título de la Tesis: “Solubilización selectiva de polímeros comerciales a alta presión y temperatura: aplicación a la separación de mezclas y a reacciones de copolimerización”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Martini, Raquel Evangelina**

**Director: Dra. Silvia Elena Barbosa**

**Abstract**

This thesis work involves both an accurate theoretical analysis and systematic experimental study, which allow the prediction of phase behavior of solutions of high molecular weight commercial polymers and hydrocarbon solvents, at high pressure and temperature. This kind of studies was applied to:

- Development of a simple, standard, selective and uncontaminant process for polymer blends demixing.
- The use of near and supercritical fluids as reaction media for grafting reaction of specific molecules onto high molecular weight commercial polymers.

The theoretical analysis includes the prediction of phase behavior and polymer-solvent solubility study. In the first step, the PC-SAFT equation of state was used for assessing the miscibility region of polyethylene (PE), polystyrene (PS) and polypropylene (PP) in n- alkanes (n-pentane, n-hexane and n-heptane). These studies allow the determination of demixing experimental conditions by the analysis of polymer-solvent relative selectivity.

The development of the polymer blend separation technique includes designing, construction and tuning-up of the equipment, as well as, the operation methodology. The original discharge method (rapid expansion) was modified to avoid PP degradation. The experiments of pure PP and PS solubility in n-pentane and n-heptane were performed at 300 bar and different temperatures for determining the processing windows for physical blends demixing. The PP/PS physical blend separation shows that the highest the PP concentration, the highest the rate of extraction, due to the influence of blend morphology. A diffusion model was proposed for explaining the PP solubilization resistance by estimation of mass transfer pseudo-coefficients. The application of the separation method to reactive blends (containing a PP-g-PS copolymer) shows that, although the total copolymer separation was not possible, the characterization of soluble and insoluble phases gives information about copolymer structure.

A systematic study of PP degradation during the tuning-up of separation techniques was performed. It was verified that the PP suffers mechanical degradation during discharge process because of the high shear fields generated. In order to avoid this problem the discharge was modified by cooling without rapid expansion. The separation process developed shows to be an effective, fast, environmental clean and polymer degradation free technique.

Taking into account that high molecular weight polyolefins are soluble in high pressure- high temperatures low alkanes, these types of systems were used as reaction media for the grafting of styrene molecules onto commercial PE by using  $AlCl_3$  as catalyst. The near critical polymer solubilization increases the reaction yield due to high catalyst diffusion (low viscosity) and high interphase surface between reactants. The reaction occurrence, copolymer amount and architecture were proved by four independent characterization techniques. Reaction products include a copolymer containing PE main

**Título de la Tesis: “Solubilización selectiva de polímeros comerciales a alta presión y temperatura: aplicación a la separación de mezclas y a reacciones de copolimerización”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Martini, Raquel Evangelina**

**Director: Dra. Silvia Elena Barbosa**

chain with PS grafted onto its lateral chains, PE, styrene and PS homopolymer. Neither oxidation nor PE scission was detected. Both, PS and copolymer amount; and the crystallinity of the reaction products increase, as the catalyst content increases. On the other hand, a morphological study of the reaction products shows that the copolymer is incorporated partly into amorphous layers of PE and partly into separate spherical microdomains.

The reaction was achieved from commercial polymers with promissory results. This makes it attractive for extend this methodology to others systems in future works.