

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente”

Doctorado en Química

Autor: Pérez, Claudio Javier

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

Resumen

La modificación de polietilenos por procesos post-reactor es utilizada para obtener nuevos materiales con propiedades específicas distintas al material original y potencialmente útiles para usarse en diferentes aplicaciones.

Dentro de los métodos de modificación se encuentra el ataque con agentes químicos como peróxidos orgánicos. Su ventaja con respecto a otros métodos de modificación, por ejemplo la irradiación, es que puede realizarse con los equipos habituales de procesamiento de las poliolefinas sin que se requieran instalaciones especiales. El método se basa en la descomposición de peróxidos que generan radicales alcoxídicos debido a la ruptura homolítica del enlace O-O a las temperaturas de procesamiento del polímero. Estos radicales inician una serie de reacciones químicas que producen la modificación de la estructura molecular del polímero original. Entre las modificaciones más importantes se encuentran el entrecruzamiento y la escisión de cadenas moleculares.

Los distintos estudios realizados hasta el presente han permitido identificar una serie de factores que influyen en el proceso de modificación. Entre los más importantes se encuentra la estructura molecular del polietileno base, el tipo de peróxido utilizado, y las condiciones de reacción. No existe al presente un acuerdo general sobre el rol que cumplen cada uno de los factores en el proceso de modificación. Existe información contradictoria en la literatura y esto se debe en parte a que los estudios realizados se han basado en polímeros comerciales. Estos polímeros son una mezcla compleja de cadenas moleculares con distintos detalles en su estructura que dan lugar a materiales heterogéneos. La distribución de pesos moleculares es, en general, ancha y existen moléculas con diferente composición química como por ejemplo presencia de carbonos terciarios, grupos vinilos, etc.. La falta de una buena caracterización del material inicial junto con la compleja estructura del material de partida ha complicado el análisis y la interpretación de los resultados experimentales obtenidos. Un camino alternativo para tratar de determinar con mayor precisión la influencia de los factores mencionados es realizar estudios utilizando polímeros que posean estructuras moleculares conocidas y

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente”

Doctorado en Química

Autor: Pérez, Claudio Javier

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

bien caracterizadas con los que resultaría más fácil interpretar los fenómenos que ocurren durante la modificación.

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la modificación de polietilenos con estructura molecular bien caracterizada con el propósito de aportar información detallada del proceso de modificación.

Los polímeros objeto de estudio fueron obtenidos por hidrogenación catalítica homogénea de polibutadienos modelo sintetizados previamente por polimerización aniónica. La síntesis permitió obtener polietilenos modelo con estructura química homogénea y con una distribución de pesos moleculares prácticamente monodispersa.

Los polibutadienos se obtuvieron por polimerización aniónica de butadieno. Las polimerizaciones se realizaron a temperatura ambiente utilizando ter-butil litio como iniciador y ciclohexano como solvente de polimerización. Los reactivos fueron rigurosamente purificados y se trabajó en atmósfera inerte con alto vacío (0.1 Pa).

Los polibutadienos obtenidos fueron caracterizados usando las siguientes técnicas: a) Espectroscopia infrarroja (FTIR) para identificar y cuantificar especies químicas características; b) Cromatografía por permeación de geles (GPC) para estimar los pesos moleculares promedio en peso y en número (M_w y M_n) y la polidispersión; y c) Reometría rotacional para determinar las propiedades viscoelásticas lineales.

Los polibutadienos sintetizados tuvieron pesos moleculares entre 29.000 y 125.000 g/mol y contenido de grupos 1,2 vinilos entre 7-8%.

Luego fueron hidrogenados para convertirlos en polietileno. Para esto se empleó el método de hidrogenación homogénea usando un catalizador homogéneo: Catalizador de Wilkinson ($RhCl(PPh_3)_3$). La reacción se llevó a cabo en un reactor de alta presión de acero inoxidable. Se empleó tolueno como solvente a una temperatura de reacción de 100°C. El tiempo necesario para lograr una hidrogenación completa fue entre 48-72 hs, dependiendo principalmente del peso molecular del PB.

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente”

Doctorado en Química

Autor: Pérez, Claudio Javier

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

Los polibutadienos hidrogenados fueron caracterizados por las mismas técnicas mencionadas anteriormente. además se estimó el M_w , M_n y la polidispersión usando dispersión de luz de múltiple ángulo (MALLS). Estas técnicas permitieron comprobar la hidrogenación total de los dobles enlaces, la ausencia de especies oxidadas y verificar que no se producen cambios significativos en la polidispersión durante la hidrogenación. El polibutadieno hidrogenado (PBH) se lo puede considerar un modelo adecuado de copolímeros al azar de etileno-buteno 1.

Las muestras de PBH fueron tratadas con un peróxido orgánico usando concentraciones variables entre 0.05% y 4% p/p con respecto al polímero. La temperatura de reacción fue de 170°C en atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos. El peróxido comercial utilizado es el *2,5 dimetil- 2,5 di(terbutil peroxi) hexano*.

Los polietilenos modificados fueron analizados usando varias técnicas de caracterización: a) extracción de material soluble con solvente para determinar la fracción de material de insoluble (gel). b) GPC-MALLS para determinar la evolución de pesos moleculares y polidispersión como resultado de las reacciones de entrecruzamiento y escisión de las cadenas, c) reometría rotacional para determinar las propiedades viscoelásticas de las muestras en el estado fundido

Los resultados experimentales de extracción por solventes permitieron determinar que las reacciones radicalarias generan principalmente reacciones de entrecruzamiento. A medida que aumenta el peso molecular del polímero original se requieren menores porcentajes de peróxido para alcanzar el punto gel. La variación del gel con respecto a la concentración de peróxido sigue la misma evolución, independientemente del peso molecular del polímero, lo cual es razonable para polímeros que tienen la misma estructura química. El porcentaje máximo de gel que se obtuvo fue entre 95-98%. Como parte del análisis de los resultados obtenidos se realizó una comparación entre datos experimentales y diferentes teorías relacionadas con el proceso de entrecruzamiento.

Los resultados de GPC también indican que la reacción predominante es el entrecruzamiento aunque la escisión esta presente en todas las modificaciones con un

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente”

Doctorado en Química

Autor: Pérez, Claudio Javier

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

rango entre 15 y 20% con respecto al entrecruzamiento. El peso molecular promedio en peso aumenta con la concentración de peróxido por debajo del punto crítico de formación de gel. A concentraciones superiores al punto gel el peso molecular promedio de la fracción soluble sigue aumentando hasta un cierto límite y luego disminuye con el aumento de la concentración de peróxido. La concentración crítica de peróxido para alcanzar el punto gel tiene una relación prácticamente lineal e inversa con el peso molecular del polímero original.

Se observaron cambios en las propiedades dinámicas de todos los polímeros modificados con peróxido. Los ensayos reométricos en estado fundido muestran un aumento de la viscosidad, del módulo elástico y del módulo de pérdida a medida que aumenta la concentración de peróxido.

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente”

Doctorado en Química

Autor: Pérez, Claudio Javier

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

Abstract

The modification of poly(ethylene) (PE) by post-reactor process is a valid route to generate new materials with specific properties different from the original material and potentially useful in different applications.

Among the modification methods reported by the literature, one of the most used is the attack with chemical agents such as organic peroxides. The advantage of this method with respect to others (irradiation by example), is that it can be carried out with the habitual equipment processing of polyolefins without needing special installations. The method is based on the thermal decomposition of organic peroxides. At the processing temperatures of the polymer, the homolytic scission of the O-O bonds generates alkoxy radicals. These radicals begin a series of chemical reactions that produce modifications on the molecular structure of the polymer. Among the most important reactions, crosslinking and chains scission can be mentioned.

At present, it is well known that different factors have influence on the modification process. Some of them are the molecular structure of the original PE, the type of peroxide used and the reaction conditions. However, the role that each one of them plays in the modification process is under discussion. On the other hand, there exists contradictory information in the literature on the role play by each those factors because the realized studies are based on commercial PE's. These polymers are heterogeneous materials with a rather complex mixture of molecules with different chemical structure. The molecular weights distribution, is in general, broad and with molecules with different chemical composition (concentration of tertiary carbons and vinyl groups). The lack of a good characterization of initial material together with the complex structure of initial material has complicated the analysis and the interpretation of the experimental results. One alternative route to try to determine with major precision the influence of the mentioned factors is to realize studies using very well characterized polymers with known homogeneous chemical structure. They could facilitate the analysis and the interpretation of the phenomenon that take place during the modification.

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente”

Doctorado en Química

Autor: Pérez, Claudio Javier

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

The main objective of the present work was to study the modification of polyethylene with a very good characterized molecular structure with the purpose of obtaining detailed information about the modification process.

The polymers were obtained by homogeneous catalytic hydrogenation of model polybutadienes previously synthesized by anionic polymerization. The synthesis allows to obtain polyethylene with homogeneous chemical structure and with a narrow molecular weight distribution.

The polybutadienes were obtained by anionic polymerization of butadiene. The polymerization was carried out at room temperature using *ter-butyl lithium* as initiator and cyclohexane as solvent. The reactive were rigorously purified. The polymerization was performed in inert atmosphere under high vacuum (0.1 Pa).

The obtained polybutadienes were characterized using the next techniques: a) Infrared spectroscopy (FTIR) to identify and to quantify chemical species. b) Gel permeation chromatography (GPC) to determine the weight and number average molecular weights, (M_w and M_n , respectively); and c) Dynamic rheometry to determine the viscoelastic lineal properties.

The average molecular weight of the synthesized polybutadienes varied between 29.000 and 130.000 g/mol. The polybutadienes had a content of 7-8% vinyl groups.

After their characterization, the polybutadienes were hydrogenated to convert them into polyethylene. The homogeneous hydrogenation method was employed using a homogeneous catalyst: Wilkinson's Catalyst ($RhCl(PPh_3)_3$). The reaction was realized in a stainless steel high pressure reactor at temperature of 100°C and using toluene as solvent. The necessary time to obtain a complete hydrogenation was 48-72 hours.

The hydrogenated polybutadienes (PBH) were characterized by the same techniques previously mentioned (FTIR, GPC, Rheology). Beside, the M_w , M_n and PD were calculated using multiple angle light scattering (MALLS). The different techniques used allow to check the total double bond hydrogenation and the absence of oxidized

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de copolímeros modelo de etileno modificados químicamente”

Doctorado en Química

Autor: Pérez, Claudio Javier

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

species; and the polydispersity and molecular weight of PBH. The obtained PBH were structurally equivalent to a random ethylene-butene 1 copolymer.

The PBH samples were treated with organic peroxide using concentrations between 0.05 and 4% w/w based in the mass of polymer. The reaction was carried out at 170°C under nitrogen atmosphere during 30 minutes. The commercial peroxide used was 2,5 dimetil 2,5 di(terbutil peroxi) hexano.

The modified polyethylene were analyzed using different techniques of characterization: a) Extraction of soluble material with adequate solvent to obtain the fractions of insoluble materials (gel), b) GPC-MALLS to determine the evolution of molecular weights and polydispersity as a result of crosslinking and scission chains reactions; c) rheometry to determine the viscoelastic properties of the samples in the molten state.

The results of extraction by solvent indicated that the radical reactions generate principally crosslinking. As the molecular weight of original polymer increase the amount of peroxide required to obtain the gel increase. The amount of the gel increases with the peroxide concentration. All the PBH showed the same tendency, which is reasonable for polymers that have the same chemical structure. The maximum amount of gel obtained was 95-98% of the total initial mass. Different theoretical models were used for analyzing the experimental results.

The GPC results suggest that the main reaction that takes place is crosslinking of molecules. Nevertheless, scission reactions were present in all modifications. About 15-20% of molecules suffers scission. The average molecular weight increases with the peroxide concentrations below the critical concentration of peroxide that produces a gel. The concentration of peroxide to obtain a gel is proportional to the inverse of the molecular weight of the original polymer.

Changes in dynamic properties of all polymers modified with peroxide were observed. The viscosity, the elastic modulus and loss modulus increase with the amount of peroxide used, in concordance with the GPC results.