

RESUMEN

La modificación de los polímeros sintéticos por medio de procesos posreactor se utiliza para obtener nuevos materiales con propiedades finales específicas. Los dos procesos posreactor más utilizados son el tratamiento con radiaciones ionizantes y el empleo de agentes químicos, tales como peróxidos orgánicos. Las reacciones generadas en ambos tratamientos producen fundamentalmente radicales libres, que a su vez originan reacciones químicas de gran interés en las modificaciones de los polímeros, como el entrecruzamiento y la escisión de cadenas de polímeros.

El proceso de irradiación no deja residuos de productos químicos en el polímero y se realiza a temperatura ambiente. Esto permite tratar los materiales en su formato final, pudiéndose lograr un mejor control de los resultados. Por otro lado, el proceso de modificación con peróxidos, puede requerir solventes y mayores temperaturas de procesamiento, pero no de una instalación especial para implementarse. En esta Tesis se han estudiado ambos métodos de modificación.

En primera instancia, se estudiaron las modificaciones radioinducidas en polidimetilsiloxano (PDMS) comercial y modelo (proveniente de síntesis aniónica), mediante diversas fuentes de irradiación: radiación gamma en atmósfera de vacío y en aire, y electrones acelerados.

En segunda instancia, con el fin de estudiar el efecto de la radiación gamma en vacío en poliolefinas metalocénicas, se sintetizaron homopolímeros y copolímeros de etileno y propileno (PP) con diversas incorporaciones de 1-hexeno y 1-octadeceno, y muestras hidrogenadas de copolímeros de etileno. Esta síntesis provee una estructura uniforme, homogénea y con una distribución angosta de pesos moleculares. De esta manera, se pudo analizar la forma cómo afectan los procesos radioinducidos a las

poliolefinas con diferentes propiedades iniciales, en relación a sus pesos moleculares, cristalinidad y contenido de ramas a lo largo de la cadena principal.

También se realizó la modificación con 2,5 – dimetil 2,5 di(tertbutilperoxi)hexano (DBPH) de dos de estos copolímeros, con propiedades semejantes en peso molecular y cristalinidad inicial, pero con distinto largo de cadena lateral y concentración de insaturaciones. Además, se comparó este proceso con el de irradiación.

Los resultados se analizaron mediante el empleo de cromatografía de exclusión por tamaños, extracción de geles, reometría, espectroscopías infrarroja y Raman, y calorimetría diferencial de barrido. Estas caracterizaciones confirmaron que en los procesos de irradiación de PDMS y en el homopolímero y los copolímeros de etileno, se logra el entrecruzamiento sin escisión significativa. Los resultados experimentales de estos polímeros irradiados fueron comparados con las predicciones teóricas de un modelo matemático. El mejor ajuste teórico de los datos experimentales de PDMS irradiado, se obtuvo cuando se tuvieron en consideración entrecruzamientos de tipo Y y H.

Para los homopolímeros y copolímeros de etileno, el proceso de entrecruzamiento no se ve afectado por el contenido de carbonos terciarios de la cadena principal. Por otro lado, se concluyó que pequeñas cantidades de vinilos terminales influyen en el avance del proceso. Además se observaron cambios en la región interfacial con la irradiación. Asimismo, se observó que el proceso de modificación química con DBPH es muy eficiente para lograr el entrecruzamiento de los copolímeros de etileno analizados, lo que indica que también es una buena opción para la modificación de las propiedades de estos materiales previo a su moldeado final. En el caso del polipropileno, la escisión fue predominante. Sin embargo, en los copolímeros de PP con 1-hexeno y 1-octadeceno se pudo destacar una significativa tendencia al entrecruzamiento.

ABSTRACT

The modification of synthetic polymers by means of postreactor processes, is used to obtain new materials with specific final properties. The most common postreactor processes are the treatment with ionizing radiations and the modification with chemical agents, such as organic peroxides. The reactions generated in both treatments mainly produce free radicals. This in turn causes chemical reactions of great interest, such as crosslinking and scissioning of polymer chains.

The irradiation process does not leave chemical residues in the polymer and can be done at room temperature. Being able to treat the materials in their final shape, this procedure allows a better control of the final results. On the other hand, the process of modification with peroxides may require solvents and higher temperatures of treatment, but it does not need a special installation to be implemented. In this Dissertation, both methods of modification have been studied.

First, the radioinduced modifications in commercial and model (from anionic synthesis) polydimethylsiloxane (PDMS), were studied with different sources of radiation: gamma irradiation in vacuum and in air, and electron beam. Afterwards, the effects of vacuum gamma radiation on metallocenic polyolefines: homopolymers and copolymers of ethylene and propylene with different incorporations of 1-hexene and 1-octadecene were studied. The polymers were obtained by metallocenic synthesis which provides a uniform, homogeneous structure and low molecular weight distribution.

The modification with 2,5 – dimethyl 2,5 di(tertbutylperoxy)hexane (DBPH) was also performed, on two of those copolymers, with similar molecular weight and crystallinity, but with different side chain length and concentration of end vinyl groups.

The modified polymers were analysed with different techniques like size exclusion chromatography, gel extraction, rheometry, infra-red and Raman spectroscopies, and differential scanning calorimetry. These characterizations confirmed that in the irradiation processes of PDMS and ethylene homopolymer and copolymers, the crosslinking is achieved without significant scission. The experimental results were compared with the predictions of a mathematical model. The best theoretical adjustment of experimental data of these irradiated polymers, was obtained when Y and H crosslinking were considered.

For ethylene homopolymer and copolymers, the crosslinking process was not affected by the tertiary carbon content of the main chain. Furthermore, it was concluded that small quantities of terminal vinyl insaturations influence the advance of the process. Also, changes were observed in the interfacial region, with the irradiation. On the other hand, it was observed that the chemical modification process with DBPH is very efficient to crosslink the ethylene copolymers analysed. This indicates that it is also a good option for the modification of the properties of these materials before their final processing. In the case of polypropylene, scission was predominant. Nevertheless, in the copolymers of PP with 1-hexene and 1-octadecene, a significant tendency to crosslinking was observed.

5.3. REFERENCIAS

1. Parry A, Reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry 1st Ed, cap 11, pág 352, John Wiley & Sons Ed. Belfast (1974).
2. Hadjichrisidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Pispas S. J Polym Sci :Part A: Polym Chem 38, 3211-3234 (2000).
3. Hsieh H, Quirk, en *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications* 1st Ed , cap 1, pp 3-32. Marcel Dekker, ed. New York (1996).
4. Morton M, en *Anionic Polymerization: Principles and Practice* 1st ed. Supplemental Volume, pág. 380. Academic Press Inc. New York (1989).
5. Barluenga J. Pure Appl Chem 71, 1385-1391 (1999).
6. Morton M, en *Anionic Polymerization: Principles and Practice* 1st ed. cap 4, pp 106-120. Academic Press Inc. New York (1989).
7. Hsieh H, Quirk, en *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications* 1st Ed. cap 7, pp 155-171. Marcel Dekker, ed. New York (1996).
8. Wenger F, J Polym Sci 60, 99-111 (1962).
9. Priddy D, Pirc M. J Appl Polym Sci 37, 393-402 (1989).
10. Storey RF, Nelson ME. J Appl Polym Sci 66, 151-159 (1997).
11. Richards RW y Thomason JL. Polym Prep 23, 1988-1989 (1982).
12. Sarmoria C, Vallés E. Polymer 45, 5661-5669 (2004).