

MODIFICACIÓN DE COPOLÍMEROS MODELO DE ETILENO CON PERÓXIDO ORGÁNICO

Claudio Javier Pérez, Marcelo Daniel Failla* y Enrique Marcelo Vallés

Planta Piloto de Ingeniería Química - PLAPIQUI (UNS - CONICET)

C.C. 717 - 8000 Bahía Blanca, ARGENTINA

e-mail: mfailla@plapiqui.edu.ar

La modificación de polietilenos con peróxidos orgánicos es un método utilizado para obtener resinas con propiedades de flujo y finales diferentes de la resina original. El método se basa en la descomposición térmica del peróxido que ocurre a las temperaturas usuales de procesamiento del polímero para generar oxi-radicales que inician una serie de reacciones químicas. El entrecruzamiento y la escisión molecular son las reacciones más importante, siendo la primera de ellas la que predomina. La combinación de estas reacciones produce un aumento del peso molecular (M_w) y de la polidispersión (P_d) [1].

Existen varios factores que influyen en el proceso de modificación, entre los cuales se encuentra la estructura molecular del polietileno (PE) base, el tipo de peróxido utilizado, y las condiciones de reacción [2]. No obstante, existen opiniones encontradas sobre la incidencia que tiene cada uno de los factores citados. Esto se debe, en parte, a que los estudios realizados se han basan en polímeros comerciales. Estos polímeros están compuestos por moléculas de distinto peso molecular y estructuras diversas que dificultan el análisis y la interpretación de los resultados disponibles. Un camino viable para tratar de conocer con mayor precisión los fenómenos que ocurren en el proceso de modificación de PE es, en consecuencia, la utilización de polímeros homogéneos con estructura controlada y conocida.

La polimerización aniónica de butadieno y su posterior hidrogenación ofrece la posibilidad de contar con un polímero de composición homogénea, cuya estructura es equivalente a la de un copolímero de etileno-buteno con distribución angosta de pesos moleculares ($P_d < 1.1$).

En este trabajo se discute la influencia de la concentración de peróxido sobre los cambios en la estructura molecular de los polímeros modelo la cual fue analizada combinando técnicas cromatográficas y de extracción selectiva de componentes.

Se modificaron 4 polietilenos modelo ($\overline{M_w}$ = 29000, 81000, 96000 y 125000 g/mol) con distintas concentraciones de peróxido orgánico con el propósito de obtener información sobre el proceso de modificación. Los copolímeros se obtuvieron a partir de la síntesis aniónica de polibutadieno, seguido de una hidrogenación homogénea mediante catálisis homogénea en solución utilizando $RhCl(PPh_3)_3$ como catalizador [3]. La hidrogenación fue verificada por análisis FTIR que indicaron la ausencia de dobles

enlaces en el copolímero. Las reacciones de modificación se realizaron por impregnación del copolímero con una solución de 2,5 dimetil-2,5 bis(terbutil) peroxi hexano en hexano para obtener concentraciones desde 0.05 hasta 4 g de peróxido cada 100 g de polímero. La reacción se llevó a cabo manteniendo el polímero a 170°C durante 30 min. en atmósfera de N₂.

Los pesos moleculares de los materiales originales y modificados fueron analizados por GPC-MALS. En la figura 1 se presenta un ejemplo del cambio en la distribución de pesos moleculares con la concentración de peróxidos de uno de los polímeros modificados. Los cromatogramas indican que aumenta el entrecruzamiento y escisión molecular a medida que aumenta la concentración de peróxido (aparecen especies de alto y bajo peso molecular). Se realizó extracción con solventes de fracción solubles en muestras modificadas con una concentración de peróxido por encima de la formación de gel. La figura 2 incluye la evolución del gel con la concentración de peróxido normalizado con el porcentaje de peróxido necesario para alcanzar el punto gel. Se puede observar en la figura que a medida que aumenta el porcentaje de peróxido aumenta el porcentaje de gel formado. La evolución del gel es prácticamente independiente del peso molecular del polímero original.

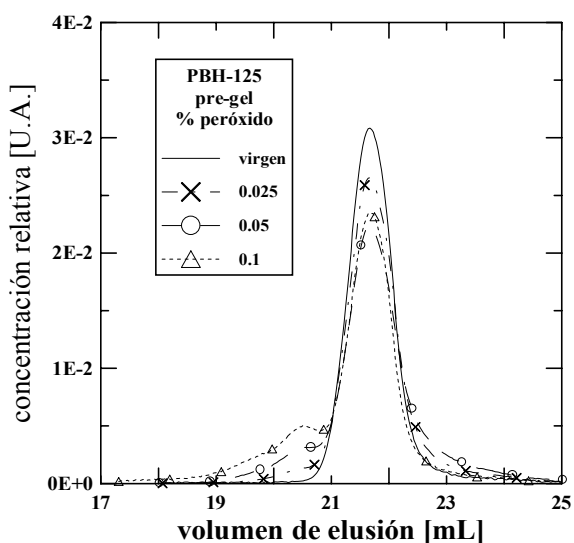


Figura 1: Curvas de MALLS para PBH-125 con diferentes concentraciones de peróxido por debajo del punto gel.

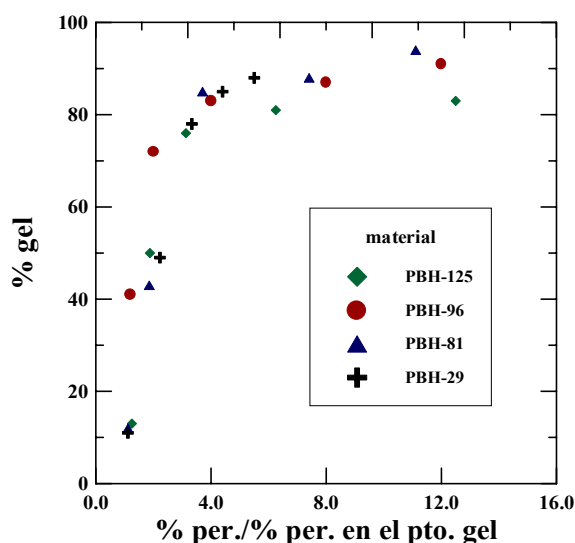


Figura 2: Evolución del porcentaje de gel con la concentración de peróxido normalizado con la concentración crítica de gel.

REFERENCIAS

1. Gloor, P. E., Tang Y., Kostanska A. and Hamielec A., *Polymer*, **35**, 1012, (1995)
2. Pérez C., Cassano G., Quinzani L., Failla M. y Vallés E. *Polymer*, **43**, 2711 (2002)
3. Mohammadi N. and Rempel L. *J. Mol. Cat.*, **50**, 259 (1989)