

Tesista: Cristina Silvia Cordón

Licenciada en Química. Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)

Título al que aspira: Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales, UNMdP

Tema: “Procesos de fusión, fraccionamiento y caracterización de copolímeros semicristalinos. Modelo Termodinámico”

Director de Tesis: Dr. José Carella

Co-director de Tesis: Dr. Julio Borrajo

Lugar de Trabajo: INTEMA, División Polímeros, Facultad de Ingeniería, UNMdP

Fecha de Defensa: 20 de diciembre de 2000

Jurados: Dra. Mirta Aranguren (INTEMA, UNMdP-CONICET)

Dra. Patricia Frontini (INTEMA, UNMdP-CONICET)

Dr. Guillermo Eliçabe (INTEMA, UNMdP-CONICET)

Resumen de Tesis:

Los polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) son materiales semicristalinos; constan de cadenas cristalizables de etileno con ramificaciones laterales cortas formadas por α -olefinas. La frecuencia con que estas cadenas laterales se presentan a lo largo de la cadena principal determina la longitud de los bloques cristalizables, controlando de esta manera el espesor promedio del cristal formado, y propiedades del copolímero en estado sólido.

La técnica de fraccionamiento por elusión con aumento de temperatura – TREF (Temperatura Raising Elution Fractionation) se basa en fraccionar los polímeros según longitudes cristalizables. Haciendo uso del efecto de las cadenas laterales sobre los espesores de cristal, fraccionamos el copolímero mediante su disolución parcial en un solvente a temperaturas crecientes, realizando la extracción de las fracciones en escalones de temperaturas crecientes para disolver las especies con longitudes cristalizables cada vez mayores.

El TREF es un método analítico de fraccionamiento que da información de tipo cualitativo. A cada temperatura se establece un equilibrio sólido-sólido entre los bloques del copolímero cristalizado y los que se hallan en solución. En este trabajo se propone un modelo termodinámico simple basado en una extensión de la teoría de Flory-Huggins para predecir las fracciones de material semicristalino en solución en equilibrio con la misma especie en estado sólido; este modelo se usa para simular el proceso de fraccionamiento por elusión con aumento de temperatura (TREF).

Se propone un equilibrio de fases sólido-líquido que nos permite relacionar la temperatura T de equilibrio, con la fracción en volumen de la especie i (Φ_i) en la fase líquida, el espesor promedio de los bloques cristalinos (o sea la longitud promedio de secuencia cristalizables, X_i), la temperatura de fusión (T_{Fi}), el calor de fusión (ΔH_{Fi}), la cristalinidad promedio y la longitud promedio de secuencia cristalizables de las especies en la fase líquida (X_n). En el análisis termodinámico debe fijarse el parámetro de interacción polímero- solvente (χ).

Dado que el equipo TREF es un equipo disponible comercialmente fue necesario diseñarlo, construirlo y optimizar su funcionamiento.

Un aspecto importante en el análisis termodinámico del modelo es la suposición de homogeneidad intramolecular (supone que los tramos cristalizables a lo largo de una cadena tienen una misma distribución de longitudes), comportándose cada bloque cristizable como una entidad independiente.

Para evaluar la validez de la suposición de homogeneidad del modelo termodinámico se fraccionaron por el método TREF homopolímeros de bajo peso molecular. Como en este rango de pesos moleculares – bajo condiciones apropiadas de cristalización – los copolímeros forman cristales de cadena extendida, el espesor de la lamela se hace comparable a la longitud de la cadena extendida. Esto permite que los pesos moleculares medios de las fracciones concuerden con el tamaño promedio de los bloques cristalizables. Estas experiencias han permitido determinar límites de resolución del método TREF: a bajos pesos moleculares el límite está dado por la longitud mínima cristizable por debajo de la cual no se forman cristales estables, y a altos pesos moleculares por un plegamiento parcial de la cadena.

Se pudo detectar la existencia de interacciones tales como cocrystalización, y se analizaron los efectos de la cantidad del solvente sobre los resultados del modelo termodinámico, para lo cual se fraccionó la misma muestra utilizando diferentes escalones de temperatura.

Palabras clave: Copolímeros, cristalinidad, TREF, modelado termodinámico