

Título de la Tesis: "Influencia de las reacciones intramoleculares en el entrecruzamiento de gomas de estructura modelo"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sarmoria, Claudia

Director: Dr. Enrique Vallés

Resumen

Se desarrollaron modelos para sistemas químicos del tipo A_2+B_2 y A_3+B_2 donde hay reacciones intramoleculares. Aquí los monómeros A_2 y B_2 tienen dos extremos reactivos, mientras que A_3 tiene tres. La reacción es irreversible y por pasos; sólo pueden formarse enlaces del tipo AB. En todos los modelos se asume que sólo son importantes los anillos de hasta un determinado tamaño finito; los demás se desprecian. Los modelos se basan en el cálculo exacto de las especies más pequeñas del sistema y de ciertas especies auxiliares definidas para cada caso. Las especies mayores se estiman luego empleando una pequeña aproximación. El modelo -denominado "cinético recursivo"- es conceptualmente sencillo. Sólo es necesario aplicar leyes elementales de teoría de probabilidad. El método resulta en un sistema de ecuaciones diferenciales de tamaño moderado, por lo que el consumo de tiempo de cómputo no es exagerado. Con este método es posible calcular todos los parámetros moleculares y de la red: pesos moleculares medios, fracciones de lazos en número y en peso, punto de gel, fracciones de sol y gel, fracción de material elásticamente activo, etc.

Se encontró que si se quería considerar una gran cantidad de tamaños de lazos en sistemas capaces de gelar el número de ecuaciones a considerar crecía demasiado para resultar práctico. Por lo tanto se pensó en formular modelos donde los anillos más pequeños se

Título de la Tesis: "Influencia de las reacciones intramoleculares en el entrecruzamiento de gomas de estructura modelo"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Sarmoria, Claudia

Director: Dr. Enrique Vallés

consideraran exactamente y se estimaran los demás usando alguna aproximación. Como la aproximación se aplicaría a los anillos menos importantes, se esperaba que los modelos así logrados no perdieran mucha precisión. Con este objetivo se estudiaron dos de las aproximaciones para reacciones intramoleculares más conocidas de la literatura: "spanning tree" y "rate theory". Ambos modelos debieron ser reformulados, evitando el uso de herramientas matemáticas innecesariamente complicadas que tendían a oscurecer las aproximaciones usadas. Para comparar el grado de exactitud de cada uno de los tres modelos -"spanning tree", "rate theory" y cinético recursivo- se aplicaron al sistema lineal A_2+B_2 , para el que se escribió un modelo prácticamente exacto que se usó como referencia. De la comparación surgió que el método cinético recursivo es muy superior a las aproximaciones anteriores de la literatura, tanto por su precisión como por la cantidad de parámetros moleculares que pueden calcularse. Se realizaron comparaciones similares para el sistema A_3+B_2 .

Se compararon predicciones del método cinético recursivo con datos experimentales de la literatura, obteniéndose buen acuerdo. También se realizaron verificaciones experimentales propias empleando sistemas modelo de polidimetil siloxano. Algunas dificultades de tipo técnico impidieron que la información obtenida fuera todo lo detallada que se hubiera deseado, pero los resultados preliminares tienden a confirmar las predicciones del modelo propuesto.