

**Título de la Tesis: “Síntesis propiedades reológicas y mecánicas de polímeros en estrella y de redes modelo de polidimetilsiloxano”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Villar, Marcelo**

**Director: Dr. Enrique Vallés**

## **Resumen**

En los últimos cuarenta años se han realizado una cantidad significativa de trabajos con el objeto de interpretar la relación existente entre la estructura molecular y las propiedades físicas macroscópicas de redes de polímero. Sin embargo, quedan aún un gran número de aspectos que deben ser resueltos. Para lograr un buen entendimiento de las propiedades termodinámicas y dinámicas de geles, resulta imprescindible utilizar redes bien definidas. Las redes ideales, básicamente, consisten en un ensamble de idénticas cadenas con una cantidad controlada de defectos. Las cadenas que componen la red deben ser monodispersas y además estar conectadas entre sí por uniones químicas de funcionalidad conocida.

Para cumplir tales requerimientos, en este trabajo, se han aplicado nuevos métodos de síntesis basados en la reacción de grupos funcionales terminales. El procedimiento general consiste en sintetizar por polimerización aniónica un precursor telequérico o macromonomero con grupos funcionales en los extremos de la cadena. En una etapa posterior, estos macromonomeros son reaccionados con un entrecruzante multifuncional para obtener una goma modelo.

En particular, se desarrolló la técnica para la síntesis de polidimetilsiloxano (PDMS), con un grupo vinilo terminal (monofuncional) y con grupos vinilos terminales en ambos extremos (difuncionales). Ambas síntesis se lograron modificando la polaridad del solvente elegido para llevar a cabo la reacción.

# **Título de la Tesis: “Síntesis propiedades reológicas y mecánicas de polímeros en estrella y de redes modelo de polidimetilsiloxano”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Villar, Marcelo**

**Director: Dr. Enrique Vallés**

Los prepolímeros sintetizados se utilizaron luego para obtener estructuras ramificadas en estrella o bien redes con cantidades controladas de cadenas pendientes. Haciendo reaccionar los prepolímeros monofuncionales con un entrecruzante trifuncional o tetrafuncional se sintetizaron estrellas de 3 y 4 ramas. Por otra parte mezclando prepolímeros monofuncionales con baja polidispersión y un difuncional polidisperso comercial con entrecruzantes tri o tetrafuncionales, se sintetizaron redes variando la concentración y el peso molecular del material pendiente.

La caracterización realizada a los macromonómeros sintetizados y a los polímeros ramificados en estrella incluyó : determinación de grupos vinilos terminales mediante espectroscopía infrarroja (IR), y a partir de la funcionalidad conocida, cálculo del peso molecular promedio en número ( $M_n$ ); determinación del peso molecular promedio en peso por dispersión de luz (LALLS), y cromatografía por permeación de geles (GPC). Esta última técnica permitió contar con la distribución total de pesos moleculares, y así comparar los promedios obtenidos previamente con otros métodos.

Los parámetros moleculares de las redes fueron obtenidos a partir del modelamiento matemático de los sistemas. La representación teórica realizada permite predecir los parámetros moleculares en función del avance de reacción y de la formulación realizada. Utilizando técnicas estadísticas y teniendo en cuenta la naturaleza recursiva del proceso de ramificación, es posible evaluar los siguientes parámetros: fracción en peso de material pendiente de la red, pesos moleculares promedio del material pendiente y longitud o ramificaciones promedio en la estructura final. Efectuando una análisis paramétrico y observando las variables de mayor interés, fué posible seleccionar las formulaciones más convenientes para ser llevadas a cabo experimentalmente. La elección se basó en la observación del cambio producido en la estructura molecular con el agregado de moléculas monofuncionales.

**Título de la Tesis: “Síntesis propiedades reológicas y mecánicas de polímeros en estrella y de redes modelo de polidimetilsiloxano”**

**Doctorado en Ingeniería Química**

**Autor: Villar, Marcelo**

**Director: Dr. Enrique Vallés**

Los polímeros lineales sintetizados fueron caracterizados reológicamente, y comparados con los ramificados en estrella y con polímeros lineales polidispersos comerciales. En especial, se analizó comparativamente las relaciones existentes entre las propiedades reológicas de mayor interés como viscosidad, primer coeficiente de esfuerzos normales y capacidad recuperable de estado estacionario con el peso molecular. En general, los resultados obtenidos presentan un acuerdo razonable con los datos generados por modelos teóricos disponibles en la literatura.

En una última etapa, se prestó especial atención al módulo de pérdida en redes con cadenas pendientes. Pudo concluirse que dicho módulo es mayor en la medida que se aumente la concentración y el peso de las cadenas pendientes. Los ensayos realizados a distintas temperaturas permitieron disponer de datos en un mayor rango de frecuencias, como consecuencia del uso del principio de superposición temperatura-tiempo. Se observó que las cadenas pendientes de menor peso molecular relajan totalmente a frecuencias pertenecientes al intervalo estudiado. Las cadenas pendientes de mayor peso molecular, por el contrario, no relajaron dentro del rango de frecuencias medido. Se verificó una dependencia exponencial del tiempo de relajación terminal con el peso molecular en concordancia con lo propuesto por de Gennes para este tipo de moléculas.