

Título de la Tesis: “Estudio reológico de polibutadienos y polibutadienos parcialmente hidrogenados modelo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Cassano, Guillermo A.

Director: Quinzani, Lidia M.

Resumen

Los resultados del trabajo de investigación que se presentan en esta tesis representan un aporte al entendimiento de la relación entre estructura y propiedades de polímeros. En este sentido, el objetivo principal del presente trabajo ha sido contribuir al entendimiento de la reología no-lineal de polímeros de diferentes arquitecturas moleculares analizando su comportamiento en flujos de corte, lineales y no-lineales, a la luz de algunos modelos reológicos seleccionados, derivados a partir de diferentes teorías. Con este objetivo, se sintetizaron polibutadienos lineales y en estrella modelo mediante la técnica de polimerización aniónica. En todos ellos se mantuvo constante la microestructura (proporción de isómeros que constituyen las macromoléculas) variándose el peso molecular entre aproximadamente 10 y 100 kg/mol. El estudio reológico incluye la medición de funciones materiales de corte en flujos en estado estacionario y transitorios, en un rango amplio de temperaturas, y siempre dentro del régimen de materiales altamente entrelazados. Tanto las funciones materiales medidas como los parámetros calculados a partir de ellas fueron analizados en función de las características estructurales de los polímeros, la temperatura y las variables de flujo (deformación, velocidad de deformación, etc.). El comportamiento viscoelástico lineal, caracterizado por los módulos dinámicos, se ajustó con el modelo de Maxwell multimodal que permite determinar los coeficientes $\{\eta_i \lambda_i\}$ que componen el espectro de relajación discreto de cada material en el rango de caracterización experimental. El comportamiento no-lineal se analizó con el modelo de White y Metzner (que es una generalización empírica del modelo de Maxwell Convectivo proveniente de los modelos llamados cuasi-lineales), el modelo de Giesekus (proveniente de teorías cinéticas de soluciones diluidas), y los modelos de Wagner y de Phan-Thien y Tanner, ambos provenientes de la teoría de redes para polímeros en estado fundido. Los coeficientes particulares de estos modelos fueron calculados por ajuste de las funciones viscométricas. Las predicciones que los distintos modelos hacen de las funciones materiales correspondientes a los flujos transitorios de inserción de flujo de corte y de relajación de tensiones después de un desplazamiento súbita fueron entonces comparadas con las mediciones experimentales. La dependencia de los parámetros de ajuste de los modelos con las características moleculares de los polímeros sintetizados muestra que todos los polímeros, lineales y en estrella, presentan comportamiento reológico no-lineal muy similar, a pesar de las notables diferencias en el comportamiento viscoelástico lineal entre estas dos arquitecturas moleculares. Complementariamente, se analizó la estructura y el comportamiento reológico de los materiales resultantes de la hidrogenación parcial del polibutadieno. Los resultados demuestran que este proceso se produce de forma que durante la adsorción de las moléculas en la superficie del catalizador, éstas hidrogenan ~89% de sus dobles enlaces. Es por esto que en la hidrogenación parcial se generan mezclas inmiscibles de polímero ~89% saturado y polibutadieno no hidrogenado. Los materiales resultaron ser termo-reológicamente complejos y presentaron módulos elásticos relativamente altos a baja frecuencia, como suele ocurrir en mezclas inmiscibles debido a la presencia de la interfase. El cálculo de los espectros de relajación discretos de estas mezclas permitió determinar el modo de relajación lento correspondiente a la dinámica de la interfase.

Título de la Tesis: “Estudio reológico de polibutadienos y polibutadienos parcialmente hidrogenados modelo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Cassano, Guillermo A.

Director: Quinzani, Lidia M.

Abstract

The results of the research work presented in this thesis represent a contribution to the comprehension of the relationship between the structure and properties of polymers. In that sense, the main objective of the present work has been to contribute to the understanding of the non-linear rheological behavior of polymers of different molecular architectures analyzing their behavior in shear flows, linear and non-linear, at the light of selected rheological models that have been derived from different theories. At the light of this objective, linear and star model polybutadienes were synthesized using anionic polymerization technique with molecular weights were in the range between approximately 10 and 100 kg/mol. All the materials have the same microstructure (proportion of isomers that constitute the macromolecules). The rheological study includes the determination of the shear materials functions associated to steady-state and transient flows, in a large range of temperatures, and always in the regime of highly entangled materials. The material functions, as well as the parameters determined from them, were analyzed as a function of the structural characteristics of the polymers, temperature and flow variables (like deformation, shear rate, etc.). The linear viscoelastic behavior of the polymers, characterized through the dynamic moduli, was modeled with the multimode Maxwell model, determining the $\{\eta_i, \lambda_i\}$ coefficients that constitute the discrete relaxation spectrum of each material in the experimental range covered. The non-linear behavior was analyzed with the White Metzner model (which is an empiric generalization of the Convective Maxwell model that comes from de so called quasi-linear models), the Giesekus model (originated in kinetic theories of dilute solutions), and the Wagner and Phan-Thien and Tanner models, both derived from the network theory for molten polymers. The coefficients of these models were calculated adjusting the viscometric functions to their predictions. The materials functions predicted by the different models, corresponding to start-up and step-strain transient shear flows, were then compared to the experimental data. The dependency of the adjusted parameters of the different models to the molecular characteristics of the synthesized polymers shows that all the polymers, linear and stars, present very similar rheological behavior, even though the linear viscoelastic behavior of these two different molecular architectures are very different. As a complement, the structure and rheological behavior of partially hydrogenated polybutadienes were analyzed. The results show that the hydrogenation proceeds in such a way that during the adsorption of the molecules to the catalyst surface, ~89% of their double bonds hydrogenate. For this reason, the partial hydrogenation of polybutadiene generates an immiscible blend of a ~89% saturated polymer and non-hydrogenated polybutadiene. These materials turn out to be thermo-rheologically complex and displayed dynamic moduli relatively large at low frequencies, as it is frequently found in immiscible polymer blends due to the presence of the interphase. The calculation of the discrete relaxation spectra of these blends allowed the evaluation of the relatively large relaxation time that corresponds to the dynamic of the interphase.