

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros modelo”

Doctorado en Química

Autor: Ciolino, Andrés Enrique

Director: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo A. Villar

Resumen

La ciencia y tecnología de los sistemas poliméricos multifásicos ha recibido una considerable atención en las últimas décadas. En particular, los *copolímeros bloque o de injerto* presentan un marcado interés no sólo desde el punto de vista académico sino también desde el tecnológico, porque permiten generar nuevos materiales con propiedades específicas cuya principal característica es la presencia de dos o más fases poliméricas en estado sólido.

En la mayoría de los casos, los *copolímeros bloque o de injerto* están constituidos por segmentos vítreos y gomosos unidos químicamente. Muchos presentan un comportamiento termoplástico (dado que pueden ser procesados calentándolos por encima de la temperatura de transición vítrea del segmento vítreo o de la temperatura de fusión del segmento semicristalino del material), y en general presentan mejores propiedades que los de las mezclas o materiales compuestos porque: i) los enlaces covalentes que los mantienen unidos aumentan el comportamiento interfacial del material; y ii). la arquitectura molecular de los bloques que los constituyen puede ser exactamente controlada, lo que permite sintetizar nuevos materiales.

En la actualidad, se ha encontrado aplicaciones específicas para *copolímeros bloque o de injerto* con unidades de siloxano, fundamentalmente como aditivos o componentes de mezclas. Por ejemplo, *copolímeros bloque* de siloxano-óxido de etileno

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros modelo”

Doctorado en Química

Autor: Ciolino, Andrés Enrique

Director: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo A. Villar

han sido utilizados como estabilizantes de espumas flexibles de poli(uretano) y, recientemente, *copolímeros* con secuencias de siloxano fueron empleados en aplicaciones específicas tales como biomateriales, fotoresistencias y como componentes de recubrimiento y adhesivos.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente comentadas, en esta Tesis Doctoral se sintetizaron y caracterizaron *híbridos* de etileno siloxano con estructura definida, empleando diversos caminos que involucraron *reacciones de hidrosililación*, *polimerización aniónica* en alto vacío, hidrogenación catalítica homogénea y copolimerización catalizada por *metallocenos*. En particular, se llevó a cabo un conjunto de experiencias de síntesis, obteniéndose *copolímeros* de etileno-siloxano con diferentes propiedades. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados químicamente empleando numerosas técnicas analíticas tales como cromatografía por permeación de tamaños (SEC); espectroscopia de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR); espectroscopia de resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono (^1H - y ^{13}C -NMR); y microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM); entre otras.

Los resultados informados en esta Tesis constituyen un aporte de interés, dado que la literatura científica especializada presenta muy pocos trabajos relacionados con la síntesis y caracterización de *copolímeros* de etileno-siloxano con estructura molecular y composición química definida. En tal sentido, los resultados obtenidos permiten ampliar y profundizar la escasa información existente

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros modelo”

Doctorado en Química

Autor: Ciolino, Andrés Enrique

Director: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo A. Villar

Abstract

The science and technology of multiphase polymer systems have received widespread attention in the last decades. In particular, *graft* and *block copolymers* are of both academical and technological interest because they can generate new materials with enhanced or specific properties. These materials are usually characterized by the presence of two or more polymeric phases in the solid state.

In most cases, *block* and *graft copolymers* are made of glassy and rubbery segments chemically bonded. Many of them exhibit thermoplastic behavior and can be readily processed by heating above the glass transition temperature of the glassy component. Some of these *copolymers* offer several advantages over blends or composite materials: i) the covalent bonds joining the copolymer blocks improve the interface behavior; and ii) the molecular architecture of the blocks can be accurately controlled to produce new materials.

Nowadays, a number of special applications have arisen for siloxane containing *block* or *graft copolymers* in mixtures with, or as additives to, other materials. One example of this kind of polymers are the siloxane-*b*-ethylene oxide *copolymers*, which have been used as stabilizers for flexible poly(urethane) foams. Recently, *block copolymers* containing siloxane sequences were used for specific applications such as biomaterials, fotoresistences, coatings and adhesives.

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros modelo”

Doctorado en Química

Autor: Ciolino, Andrés Enrique

Director: Dr. Enrique M. Vallés - Dr. Marcelo A. Villar

Taking into account the considerations given above, this Doctoral Thesis reports results for the well-defined synthesis of *hybrids* of ethylene-dimethylsiloxane using different synthetic pathways, such as *hydrosilylation reactions*, *high-vacuum anionic polymerization* techniques, *metallocene*-catalyzed copolymerization and homogeneous catalytic hydrogenation. Particularly, several synthesis reactions were performed during the course of this experimental research, and a set of ethylene-dimethylsiloxane *copolymers* (with different chemical properties) were obtained. In order to study their characteristics, these *copolymers* were chemically characterized by different analytical methods, such as size exclusion chromatography (SEC); infrared Fourier Transform spectroscopy, (FTIR); proton and carbon nuclear magnetic resonance (^1H - and ^{13}C -NMR); and scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), among others.

The results reported here are an interesting contribution, since scientific literature presents very few works related to the synthesis and characterization of well-defined ethylene-dimethylsiloxane *copolymers*. In such a sense, the information obtained in this work will allow to extend and to deepen the scarce existing information.