

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros en bloque lineales basados en siloxano”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Ninago, Mario Daniel

Directores: Villar, Marcelo Armando - Ciolino, Andrés E.

Resumen

Los sistemas poliméricos multifásicos han recibido una considerable atención en las últimas décadas. En particular, los copolímeros bloque presentan un marcado interés no sólo desde el punto de vista académico sino también desde el tecnológico, porque permiten obtener nuevos materiales con propiedades específicas cuya principal característica es la presencia de dos o más fases en estado sólido en la escala de los nanómetros. En la mayoría de los casos, los copolímeros bloque están constituidos por segmentos termodinámicamente incompatibles que se encuentran unidos químicamente en una sola molécula. Algunos ejemplos son: combinación de bloques hidrofóbicos con hidrofílicos, para aplicaciones como espesantes, absorbentes o compatibilizantes para la industria cosmética. Por otra parte los copolímeros bloque presentan procesos de separación en microfases o formación de estructuras auto-ensambladas que los convierte en excelentes candidatos para aplicaciones en nanotecnología y electrónica. En esta Tesis se sintetizaron y caracterizaron copolímeros bloque en base siloxano, con estructura definida, empleando polimerización aniónica en alto vacío. En particular se sintetizaron copolímeros de estireno-dimetilsiloxano, butadieno-dimetilsiloxano, metil-metacrilato-dimetilsiloxano y estireno-caprolactona con estructuras y composiciones definidas con el objetivo de encontrar condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de estos materiales. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados química y térmicamente empleando numerosas técnicas analíticas tales como Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC); Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno ($^1\text{H-NMR}$), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X de bajo ángulo (SAXS), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Microscopía Óptica de luz Polarizada (POM) entre otras. Todos los copolímeros mostraron tener un control adecuado de las masas molares, presentando bajos índices de polidispersión para un amplio rango de masas molares y composiciones, además los resultados permitieron corroborar la formación de nanoestructuras tanto en masa como en solución. Los resultados informados en esta Tesis constituyen un aporte de interés respecto a la síntesis y caracterización de copolímeros de estructura molecular definida basados en siloxano y ϵ -caprolactona. En tal sentido, los resultados obtenidos permiten ampliar y profundizar la información existente en cuanto a la morfología en masa y en solución de copolímeros bloque basados en siloxano, y a las características térmicas de copolímeros con un bloque semicristalino de poli(ϵ -caprolactona).

Título de la Tesis: “Síntesis y caracterización de copolímeros en bloque lineales basados en siloxano”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Ninago, Mario Daniel

Directores: Villar, Marcelo Armando - Ciolino, Andrés E.

Abstract

In the last decades, multiphase polymer systems have received widespread attention. In particular, block copolymers are of both academic 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 at the nanometer scale. In all cases, block copolymers are made of thermodynamically incompatible segments chemically bonded. Some examples are: combination of hydrophobic and hydrophilic blocks for applications such as thickeners, absorbents or compatibilizers for cosmetics industry. Moreover, block copolymers exhibit microphase separation processes given self-assembled structures which are excellent candidates for nanotechnology and electronic applications. This Doctoral Thesis reports the results for well-defined synthesis and characterization of block copolymers based on siloxane using high vacuum anionic polymerization techniques. Particularly, several synthesis reactions were performed during the course of the experimental research and styrene-dimethylsiloxane, butadiene-dimethylsiloxane, methylmetacrylate-dimethylsiloxane, and styrene- ϵ -caprolactone copolymers were obtained with well-defined molar mass and narrow polydispersity. Obtained block copolymers were chemically and thermally characterized by Size Exclusion Chromatography (SEC), Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Small Angle X-ray Scattering (SAXS), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Polarized Optical Microscopy (POM), among others. All the copolymers showed a well-defined molar mass and narrow polydispersity for a wide range of molar masses and compositions, which allows the study of nanostructures obtained both in mass and in solution. Reported results are an interesting contribution regarding the synthesis and characterization of well-defined copolymers based on siloxane and ϵ -caprolactone. In these sense, the obtained information extend and to deepen the existing information on both mass and solution morphology of siloxane based block copolymers and thermal characteristics of semicrystalline poly(ϵ -caprolactone).