

Título de la Tesis: “Influencia de distintos parámetros estructurales sobre las propiedades viscoelásticas de polímeros fundidos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Ressia, Jorge

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Villar

Resumen

Los polímeros modelo son habitualmente utilizados como materiales de estudio para establecer relaciones entre la estructura molecular y diversas propiedades de interés. Una de las áreas de mayor aplicación es la que se refiere a influencia que tiene la arquitectura y el tamaño molecular sobre las propiedades reológicas de los polímeros. Es por ello que el estudio de las propiedades viscoelásticas de polímeros fundidos con estructura definida requiere de información experimental precisa sobre materiales bien caracterizados molecularmente. Para tal fin, en este trabajo se ha empleado polidimetilsiloxano (PDMS) lineal de baja polidispersión, no disponible comercialmente, sintetizado mediante polimerización aniónica.

En algunas de estas síntesis, el polímero aniónico vivo aun no terminado fue separado en tres partes, cada una de las cuales fue terminada con un finalizador distinto de manera de obtener PDMS lineal monofuncional, en estrella de 3 ramas y en estrella de 4 ramas. Las reacciones y todas las operaciones involucradas en la síntesis fueron llevadas a cabo en vacío o en atmósfera inerte de N_2 para eliminar reacciones secundarias y productos no deseados.

Se caracterizaron todos los polímeros mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), Osmometría de Membrana (MO) y Dispersión de Luz de Bajo Angulo (LALLS). En todos los casos se obtuvo un excelente acuerdo entre las distintas técnicas empleadas.

Se estudiaron las diferentes distribuciones de pesos moleculares obtenidas a distintos avances de reacción, ya que a altas conversiones, reacciones de redistribución provocan un aumento en la polidispersión del polímero. Las distribuciones experimentales, obtenidas mediante SEC, se compararon con combinaciones de distribuciones estadísticas a fin de evaluar la aparición de moléculas de tamaño no deseable y el momento en que se produce tal aparición.

Todos los polidimetilsiloxanos lineales, tanto los sintetizados por polimerización aniónica como otros PDMS lineales polidispersos que se encuentran disponibles comercialmente y fueron adquiridos para estudios comparativos, se caracterizaron reológicamente un espectrómetro mecánico (Rheometric Dynamic Analyzer RDA-II) a diferentes temperaturas entre -40 y 150°C . También fueron caracterizados reológicamente el conjunto de polímeros en estrella de 3 y 4 ramas.

Título de la Tesis: “Influencia de distintos parámetros estructurales sobre las propiedades viscoelásticas de polímeros fundidos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Ressa, Jorge

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Villar

Mediante ensayos de corte dinámico se obtuvieron el módulo elástico, G' , y el módulo de pérdida, G'' , en función de la frecuencia, ω , en un rango de 0.05 a 500 s^{-1} . Se realizó una superposición tiempo-temperatura tomando como temperatura de referencia 20°C lo que permitió ampliar el intervalo de frecuencias en casi dos décadas.

Utilizando las relaciones convencionales entre propiedades viscoelásticas lineales y a velocidad de deformación cero se obtuvieron parámetros reológicos de interés, tales como la viscosidad a velocidad de deformación cero, η_0 , el primer coeficiente de tensiones normales a velocidad de deformación cero, $\Psi_{1,0}$, y la capacidad recuperable de estado estacionario, J_e^0 .

Se compararon los valores de η_0 en función del peso molecular promedio en peso, \overline{M}_w , para diferentes PDMS lineales y en estrella a 20°C. Para el caso de los polímeros lineales, se obtuvieron dos zonas bien definidas: a bajos pesos moleculares, η_0 varía con una potencia 1.70 del peso molecular, característico de la zona de viscosidad Newtoniana o de no entrelazamientos. En cambio, a partir de un cierto peso crítico, M_c , η_0 aumenta con una potencia de 3.47 con el peso molecular. Este comportamiento es característico de la zona de entrelazamientos moleculares y los valores obtenidos presentan muy buen acuerdo con los valores reportados en la literatura.

Para el caso de los polímeros en estrella, η_0 presentó menores valores que los polímeros lineales, aunque se observó un aumento exponencial de la viscosidad con el peso molecular, lo que coincide con las formulaciones teóricas y evidencias experimentales reportadas. Sin embargo, este aumento exponencial resultó menor de lo esperado, lo que sugiere la presencia de moléculas lineales.

Todas las propiedades materiales se ven afectadas por la polidispersión, por lo tanto, a partir de diversos modelos propuestos en la literatura, se analizó la influencia de la distribución de pesos moleculares sobre η_0 , J_e^0 y $\Psi_{1,0}$ de los polidimetilsiloxanos lineales. Para aumentar el espectro de polidispersiones, se prepararon mezclas a partir de los polímeros lineales sintetizados. En particular, η_0 no se ve afectada significativamente por la polidispersión. En cambio, tanto los valores de J_e^0 como de $\Psi_{1,0}$ pueden verse drásticamente aumentados con respecto a un polímero esencialmente monodisperso, aun en los casos con baja polidispersión.

Título de la Tesis: “Influencia de distintos parámetros estructurales sobre las propiedades viscoelásticas de polímeros fundidos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Ressia, Jorge

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Villar

Abstract

Model polymers are usually employed in order to establish relationships between molecular architecture and rheological properties. In particular, for the study of viscoelastic properties of molten polymers, it is essential to obtain accurate experimental information from well-characterized materials of definite structure. In this work we study the rheological and molecular properties of linear and star shaped polydimethylsiloxanes (PDMS) with a narrow molecular weight distribution synthesized by anionic polymerization.

In order to obtain the linear, the 3-arm and the 4-arm star-shaped PDMS, during the synthesis procedure the living anionic polymer was separated into three parts. Each of those parts was terminated using a monofunctional a trifunctional and a tetrafunctional termination agent. The reactions and every operation involved in the preparation of the polymers were carried out either on vacuum or into N_2 inert atmosphere to eliminate the secondary reactions and non-desirable products.

All the synthesized monodisperse polymers and some polydisperse commercial PDMS that were also employed in this study were characterized by Size Exclusion Chromatography (SEC), Membrane Osmometry (MO) and Low-Angle Laser Light Scattering (LALLS). An excellent agreement was found amongst all the techniques employed.

In the anionic polymerization of PDMS redistribution reactions become important at high extents of reaction. They increase the polydispersity of the resultant polymer, which is a non-desired effect. In order to minimize this problem, the molecular weight distribution of samples extracted from the polymerization reactor at distinct times of reaction was determined by SEC. The experimental distributions were compared with statistical distributions in order to evaluate the onset of non-desirable size molecules during polymerization and the instant of such occurrence.

All the linear and star-shaped PDMS were rheologically characterized using a Mechanical Spectrometer (Rheometrics Dynamic Analyzer RDA-II) at temperatures ranging from -40 to 150°C. The elastic modulus, G' , and the loss modulus, G'' , were obtained as functions of the oscillatory shear frequency, ω , by dynamic shear tests. The frequency range was varied from 0.05

Título de la Tesis: “Influencia de distintos parámetros estructurales sobre las propiedades viscoelásticas de polímeros fundidos”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Ressia, Jorge

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. Marcelo Villar

to 500 s^{-1} . The time-temperature superposition principle was employed to increase the frequency range by almost two decades. The reference temperature was taken at 20°C .

The zero-shear rate viscosity, η_0 , the zero-shear rate first normal stress coefficient, $\Psi_{1,0}$, and the steady-state recoverable compliance, J_e^0 , were obtained by using conventional relationships amongst the linear viscoelastic properties.

The dependence of η_0 values on the weight average molecular weight, \overline{M}_w , was analyzed for different linear and star-shaped PDMS at 20°C . In the case of the linear polymers two well-definite zones were obtained: at low molecular weights (non-entangled region) η_0 increases with $\overline{M}_w^{1.70}$, at higher molecular weights (molecularly entangled region) η_0 increases with $\overline{M}_w^{3.47}$. This is in good agreement with experimental results extracted from the literature.

In the case of the star-shaped polymers, η_0 presented lower values than those corresponding to the linear PDMS. An exponential enhancement of η_0 with \overline{M}_w was observed. This is in agreement with theoretical formulations and reported experimental evidence. However, the observed exponential enhancement was lower than the expected for pure star-shaped polymers suggesting the presence of linear molecules in the melt.

It is well known that the material properties are affected by polydispersity. Therefore the influence of the molecular weight distribution on η_0 , J_e^0 and $\Psi_{1,0}$ of the linear PDMS was analyzed using polymers with various polydispersities. This was done by preparing several blends of the synthesized linear polymers in order to increase the range of polydispersities obtained by polymerization. It was found that η_0 is not significantly affected by molecular weight distribution. On the other hand, the values of J_e^0 and $\Psi_{1,0}$ increase significantly with respect to those corresponding to an essentially monodisperse polymer of the same molecular weight.