

**Tesista:** Fabián Alejandro Buffa

Licenciado en Química. Fac. de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP)

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** “Análisis Termodinámico y Propiedades Finales de Sistemas Binarios y Ternarios Basados en Prepolímeros de Poliéster Insaturados”

**Director de Tesis:** Dr. Julio Borrajo

**Lugar de Trabajo:** INTEMA, División Polímeros, Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 14 de marzo de 2003

**Jurados:** Dr. Marcelo Villar (PLAPIQUI-UNS)  
Dr. Juan Carlos Lucas (INTI)  
Dra. Mirta I. Aranguren (INTEMA, UNMdP-CONICET).

### **Resumen de Tesis.**

El objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar prepolímeros de poliéster insaturados (PPI), para luego analizar las propiedades termodinámicas y finales de sistemas binarios y ternarios basados en ellos. Ejemplos más comunes de estos sistemas son las llamadas *resinas poliéster insaturadas*, en las cuales estos prepolímeros se encuentran disueltos en un comonomero líquido, generalmente estireno. El uso de los materiales que se obtienen de la copolimerización de estos monómeros se halla ampliamente difundido, principalmente en aplicaciones estructurales.

En primer término se sintetizaron y caracterizaron estos prepolímeros, a partir de anhídrido ftálico, anhídrido maleico, ácido adípico y etilenglicol, a fin de obtener muestras de diferente composición química y distintos pesos moleculares. Estas fueron las variables sobre las cuales se realizaron los análisis posteriores.

Dado que la copolimerización de estos prepolímeros con estireno se encuentra influenciada por la miscibilidad del sistema antes de reaccionar, se estudió, en segundo término, cómo esta miscibilidad era afectada por las características del prepolímero, así como por el agregado de un tercer componente o aditivo, que suele estar presente para mejorar algunas de las propiedades finales de estos materiales. Se halló que, a pesos moleculares semejantes, la sustitución de grupos ftalato por grupos adipato en la estructura de los PPI aumenta la miscibilidad de estos oligómeros en estireno, ya que el adipato y el estireno presentan parámetros de solubilidad similares. Si la composición química de los

PPI se mantiene constante, la influencia de sus pesos moleculares sobre la miscibilidad en estireno es el resultado de un efecto combinado del tamaño promedio del PPI y de los grupos polares terminales (-OH y -COOH).

En base a estos resultados experimentales y mediante la aplicación del modelo termodinámico de Flory-Huggins para sistemas polidispersos, se hallaron los parámetros de interacción para los sistemas cuasibinarios analizados y, a partir de ellos, se reprodujeron en forma satisfactoria los diagramas de fase en las condiciones de punto de nube. Además se calcularon la línea de sombra y la curva espinodal para cada uno de los sistemas estudiados.

En tercer lugar se analizó la reacción de copolimerización isotérmica entre los PPI y el estireno, a partir de la evolución de las conversiones de los comonómeros, para mezclas de distinta composición inicial. Se encontró el comportamiento “up bending” característico para sistemas altamente reticulados. Este comportamiento se pudo simular mediante el uso de un modelo basado en la teoría de Lewis y Mayo, considerando que las insaturaciones del PPI reaccionan de manera independiente y que las reactividades relativas de los comonómeros se ven afectadas por las restricciones difusionales y topológicas (RDT). Esto se representa haciendo que las mismas varíen con la conversión global del sistema.

Al finalizar, se estudiaron las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales curados y la influencia que sobre ellas ejercen las diferentes composiciones químicas y pesos moleculares de los prepolímeros. Los ensayos de flexión y tracción mostraron que para PPI de pesos moleculares semejantes, el reemplazo de anhídrido ftálico por ácido adípico en la cadena del PPI contribuye a flexibilizar las mismas, llevando a copolímeros que presentan menor módulo y mayor deformación a la rotura.

De manera similar, los ensayos de compresión permitieron observar que los copolímeros deforman plásticamente en mayor medida cuanto mayor es el contenido de ácido adípico en el PPI, lo que se manifiesta en una disminución del módulo y de la tensión de fluencia.

*Palabras clave: poliéster insaturado, miscibilidad, sistemas binarios y ternarios, teoría de Flory-Huggins, copolimerización, propiedades térmicas, propiedades mecánicas.*