

Tesista: Ezequiel Rodolfo Soulé

Ingeniero Químico. Fac. Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP)

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMDP

Tema: “Separación de fases inducida por una polimerización por radicales libres”

Director de Tesis: Dr. Julio Borrajo

Co-director e Tesis: Dr. Roberto J. J. Williams

Lugar de Trabajo: INTEMA, División Polímeros, Facultad de Ingeniería, UNMDP

Fecha de Defensa: 5 de septiembre de 2006

Jurados: Dra. Carmen Riccardi (INTEMA, UNMDP-CONICET)

Dra. Diana Estenoz (INTEC, UNL-CONICET)

Prof. Luis Gugliotta (INTEC, UNL-CONICET).

Resumen de Tesis.

El objetivo principal de esta tesis es analizar la separación de fases inducida por polimerización, la cinética de reacción y las morfologías generadas durante la separación de fases, en un sistema modelo constituido por una solución de un oligómero lineal (agente modificador) y un monómero bifuncional que polimeriza mediante una reacción por radicales libres. Luego se analiza el efecto del agregado de un agente entrecruzante (monómero tetrafuncional).

En primer lugar se analiza la homopolimerización en masa del monómero bifuncional, isobornil metacrilato (IBoMA), en atmósfera de nitrógeno. Se aplica un modelo cinético mecanístico a la reacción de polimerización, basado en la teoría de volumen libre para la reacción de terminación controlada por difusión. Luego se estudia cualitativamente el efecto de la presencia de oxígeno, llevando a cabo la polimerización en atmósfera de aire. La disminución en la velocidad de reacción producida por el oxígeno es más pronunciada cuanto mayor es la relación área/volumen. Se observa la presencia de un segundo máximo en la velocidad de polimerización, a altas conversiones, atribuido a la disminución de la velocidad de difusión del oxígeno hacia la muestra.

Se analiza el equilibrio de fases en condiciones de punto nube a partir de mezclas físicas de los tres componentes: IBoMA, PIBoMA y el modificador, poliisobutilenos (PIB), y la conversión de separación de fases inducida por reacción. Los datos se modelan mediante la teoría de Flory-Huggins, utilizando parámetros de interacción dependientes de la composición y temperatura, y considerando la polidispersidad de los polímeros. Los

diagramas de equilibrio ternarios que involucran PIB de alta masa molar se predicen utilizando los parámetros de interacción obtenidos previamente.

Luego, se estudia la homopolimerización del monómero bifuncional en solución con modificadores de diferentes masas molares. El modelo propuesto anteriormente es capaz de representar el efecto de la concentración del modificador sobre la cinética. Para considerar el efecto de la masa molar, se utiliza una fracción de volumen libre diferente para cada PIB, obteniéndose una correlación físicamente consistente entre la fracción de volumen libre y la masa molar. Se analiza cualitativamente la cinética de sistemas separados en fases a bajas conversiones. Se observan dos máximos en la velocidad de polimerización; cada máximo se atribuye al correspondiente a cada una de las fases.

Se analiza la evolución de las morfologías generadas durante el proceso de separación de fases para algunas muestras particulares, utilizando dos técnicas experimentales: microscopía electrónica de barrido y dispersión de luz. Las morfologías se desarrollan en un intervalo estrecho de conversión. Se aplica un modelo matemático a los espectros de dispersión de luz, utilizando una aproximación para el factor de estructura, de modo de obtener la evolución de los parámetros morfológicos con la conversión. Se obtienen buenos resultados a partir del modelo para el diámetro de partículas, pero la fracción en volumen de fase dispersa es sobreestimada. El modelo predice una disminución del número de partículas con la conversión.

Finalmente se analiza el efecto del agregado de un agente entrecruzante, dimetacrilato de dietilenglicol (DMADEG), sobre la cinética. En primer lugar se estudia la cinética de homopolimerización del DMADEG, y luego la copolimerización en masa de ambos monómeros. El modelo cinético se aplica en todo el rango de composiciones. Por último, el modelo cinético es utilizado para predecir la cinética de copolimerización de ambos monómeros en solución con PIB. Se estudia además la miscibilidad inicial del sistema y las conversiones de separación de fases, modelando los datos de equilibrio con la teoría de Flory-Huggins.

Palabras clave: cinética de polimerización, polimerización por radicales libres, reacción de terminación, separación de fases, morfologías, dispersión de luz.