



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS EN
BLOQUE LINEALES BASADOS EN SILOXANO**

MARIO DANIEL NINAGO

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2012



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS EN
BLOQUE LINEALES BASADOS EN SILOXANO**

MARIO DANIEL NINAGO

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2012

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre Julio de 2007 y Marzo de 2012, bajo la dirección de los Doctores Marcelo A. Villar y Andrés E. Ciolino.

Ninago Mario Daniel



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 16/03/2012, mereciendo la calificación de 10 (diez)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a los Doctores Marcelo Villar y Andrés Ciolino por su experta labor de dirección y su constante apoyo, indispensables para mi formación en el campo de la investigación. Hago extensivo mi agradecimiento al personal del grupo de Polímeros y a las personas que forman parte de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) por su apoyo profesional y moral en todo momento.

Quiero agradecer al Doctor Daniel Vega, Director del Instituto de Física del Sur (IFISUR, UNS-CONICET); y al Doctor Daniel R. Rueda, quien desarrolla sus actividades en el Departamento de Física Macromolecular de Instituto de Estructura de la Materia (CSIC), en la ciudad de Madrid, España, por su invaluable colaboración con los ensayos de dispersión de Rayos X de bajo ángulo (SAXS). También quiero agradecer al Doctor Fernando Giacomelli quien desarrolla sus actividades en el Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, y al Doctor Cristiano Giacomelli quien desempeña sus actividades en el Departamento de química de la Universidad Federal de Santa María, Brasil, por la ayuda brindada en la caracterización en solución de las micelas de copolímero formadas.

También quiero expresar mi gratitud al consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y a la Universidad Nacional del Sur (UNS) por el apoyo financiero que hizo posible la realización de este trabajo de Investigación.

Finalmente, quiero agradecer a mi familia y amigos, pilares fundamentales en mi vida, por sus consejos y constante apoyo en cada etapa de mi vida.

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, metilmetacrilato-dimetilsiloxano y estireno- ϵ -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).

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 -caprolactona).

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA TESIS	4
ORGANIZACIÓN DE LA TESIS	5
REFERENCIAS	6

CAPÍTULO 1 COPOLÍMEROS: FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES

1.1 Generalidades y clasificación de los materiales poliméricos	8
1.1.1 Masa molar	9
1.1.2 Mezclas de materiales poliméricos	10
1.1.3 Separación de fases en mezclas poliméricas	10
1.2 Relación Estructura – Propiedades	15
1.2.1 Comportamiento térmico	16
1.2.2 Propiedades mecánicas	17
1.3 Referencias	19

CAPÍTULO 2: SÍNTESIS ANIÓNICA DE COPOLÍMEROS

2.1 Síntesis de materiales poliméricos	21
2.1.1 Generalidades	21
2.2 Síntesis aniónica	22
2.2.1 Mecanismo general de reacción	23
2.2.2 Masa molar y distribución de masas molares definidas	27
2.3 Síntesis de copolímeros bloque y adición secuencial de monómeros	29
2.3.1 Síntesis aniónica de copolímeros bloque	29
2.3.2 Criterios a considerar cuando se trabaja en polimerización aniónica viviente	30
2.3.3 Reacciones de finalización	31
2.4 Referencias	33

CAPÍTULO 3: SÍNTESIS ANIÓNICA DE POLI(DIMETILSILOXANO), PDMS

3.1 Introducción	35
3.2 Síntesis de Iniciadores	36
3.2.1 Síntesis del iniciador monofuncional <i>sec</i> -butil litio ($sec\text{-Bu}^-\text{Li}^+$)	36
3.2.2 Síntesis del iniciador difuncional dilitio-naftaleno	38
3.2.3 Síntesis de poli(estireno) empleando iniciadores obtenidos en presencia de diferentes éteres	41

3.3 Síntesis aniónica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) modelo	43
3.3.1 Mecanismo de Iniciación en la Polimerización de D ₃ monómero	44
3.3.2 Materiales y métodos empleados en la síntesis de PDMS modelo	45
3.3.3 Fraccionamiento y caracterización química del monómero (D ₃) por ¹ H-NMR	46
3.4 Procedimiento general para la síntesis de PDMS homopolímero	49
3.4.1 Caracterización molecular del PDMS homopolímero por Cromatografía por Exclusión de Tamaño (Size Exclusion Chromatography) (SEC)	53
3.4.2 Síntesis de PDMS homopolímero con M _n < 10 ⁵ g/mol	53
3.4.3 Síntesis de PDMS homopolímero con M _n > 10 ⁵ g/mol	56
3.5 Conclusiones	60
3.6 Referencias	61

CAPÍTULO 4: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS PS-*b*-PDMS

4.1 Introducción	64
4.2 Síntesis de poli(estireno-<i>b</i>-dimetilsiloxano) (PS-<i>b</i>-PDMS) modelo	65
4.2.1 Síntesis aniónica en alto vacío	65
4.2.2 Síntesis aniónica empleando reactores tipo Schlenk	69

4.3 Caracterización química de los copolímeros PS-<i>b</i>-PDMS modelo	71
4.3.1 Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC)	71
4.3.2 Resonancia magnética Nuclear (¹ H-NMR)	72
4.3.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	74
4.3.4 Curva de calibrado para el sistema poli(estireno)/poli(dimetilsiloxano)	75
4.4 Caracterización morfológica de los copolímeros PS-<i>b</i>-PDMS modelo mediante difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS)	78
4.4.1 Difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS)	78
4.4.2 Separación de fases en copolímeros PS- <i>b</i> -PDMS modelo por efecto de la temperatura	80
4.4.3 Efecto de la composición sobre la morfología en copolímeros PS- <i>b</i> -PDMS modelo	83
4.5 Microscopía de Fuerza Atómica (<i>Atomic Force Microscopy</i>, AFM)	87
4.6 Morfología de copolímeros PS-<i>b</i>-PDMS modelo en distintos solventes	90
4.6.1 Obtención de micelas de PS- <i>b</i> -PDMS en diferentes solventes	91
4.6.2 Estudio de la estructura de las micelas mediante dispersión de luz estática y dinámica (<i>Static and Dynamic Light Scattering</i> , SDLS)	92
4.6.3 Estudio de la estructura de las micelas mediante difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS)	93
4.6.4 Modelo de micela esférica desarrollado por Pedersen y Gerstenberg (1996)	99

4.7 Modificación en fundido de un PS comercial empleando copolímeros bloque PS-<i>b</i>-PDMS	106
4.7.1 Caracterización térmica de las mezclas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	108
4.7.2 Caracterización mecánica de las mezclas	108
4.8 Conclusiones	112
4.9 Referencias	113

CAPÍTULO 5: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS PB-*b*-PDMS Y PMMA-*b*-PDMS

5.1 Síntesis aniónica de copolímeros dibloque PB-<i>b</i>-PDMS y PMMA-<i>b</i>-PDMS	117
5.1.1 Síntesis de copolímeros poli(butadieno- <i>b</i> -dimetilsiloxano) (PB- <i>b</i> -PDMS) modelo	117
5.1.2 Caracterización química de los copolímeros PB- <i>b</i> -PDMS modelo por ¹ H-NMR.	118
5.1.3 Caracterización química de los copolímeros PB- <i>b</i> -PDMS modelo mediante FTIR	118
5.1.4 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de los copolímeros PB- <i>b</i> -PDMS modelo	120
5.2 Síntesis aniónica de copolímeros dibloque PMMA-<i>b</i>-PDMS	121
5.2.1 Procedimiento general para la síntesis de copolímeros poli(metilmetracrilato- <i>b</i> -dimetilsiloxano) (PMMA- <i>b</i> -PDMS)	122

5.2.2 Caracterización química de los copolímeros PMMA- <i>b</i> -PDMS por ¹ H-NMR	123
5.2.3 Caracterización química de los copolímeros PMMA- <i>b</i> -PDMS empleando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	124
5.2.4 Caracterización térmica de los copolímeros PMMA- <i>b</i> -PDMS modelo mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	125
5.3 Conclusiones	127
5.4 Referencias	127

CAPÍTULO 6: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS PS-*b*-PCL

6.1 Copolímeros bloque basados en ϵ-caprolactona: generalidades	129
6.1.1 Síntesis de copolímeros bloque poli(estireno- ϵ -caprolactona), PS- <i>b</i> -PCL modelo	129
6.2 Caracterización química de los copolímeros bloque modelo de PS-<i>b</i>-PCL y PDMS-<i>b</i>-PCL	131
6.2.1 Caracterización química de los copolímeros PS- <i>b</i> -PCL y PDMS- <i>b</i> -PCL modelo, empleando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	132
6.2.2 Caracterización molecular de los copolímeros PS- <i>b</i> -PCL y PDMS- <i>b</i> -PCL mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)	134

6.2.3	Caracterización química de los copolímeros PS- <i>b</i> -PCL y PDMS- <i>b</i> -PCL modelo por 1H-NMR.	134
6.2.4	Caracterización térmica de los copolímeros PS- <i>b</i> -PCL y PDMS- <i>b</i> -PCL empleando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	135
6.2.5	Caracterización térmica de los copolímeros bloque modelo de PS- <i>b</i> -PCL y PDMS- <i>b</i> -PCL mediante Análisis Termogravimétrico (TGA).	136
6.3	Estudio de la cinética de degradación de los copolímeros de PS-<i>b</i>-PCL y PDMS-<i>b</i>-PCL	138
6.4	Cristalización isotérmica de PCL en copolímeros PS-<i>b</i>-PCL y PDMS-<i>b</i>-PCL	146
6.4.1	Cristalización isotérmica empleando DSC	147
6.4.2	Cristalización isotérmica empleando microscopía óptica	155
6.5	Conclusiones	166
6.6	Referencias	167

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES GENERALES Y PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO

7.1	Conclusiones generales	170
7.2	Iniciadores monofuncional (<i>sec</i>-BuLi⁺) y difuncional (dilitio naftaleno)	172

7.3 Polidimetilsiloxano homopolímero con masas molares (M_n) menores y mayores a 100.000 g/mol	172
7.4 Copolímeros PS-<i>b</i>-PDMS* obtenidos mediante reactores Schlenk	173
7.5 Copolímeros PS-<i>b</i>-PDMS, PS-<i>b</i>-PCL, PB-<i>b</i>-PDMS y PMMA-<i>b</i>-PDMS obtenidos empleando técnicas de polimerización aniónica en alto vacío	173
7.6 Propuestas de Trabajo Futuro	175
ANEXO 1: SISTEMA DE VACÍO	177
ANEXO 2: PURIFICACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DE SOLVENTES Y MONÓMEROS	179
ANEXO 3: CÁLCULO DE LA FRACCIÓN MOLAR Y EN MASA DE COPOLÍMEROS BLOQUE	183

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Clasificación de polímeros por tipo.	9
Figura 1.2 Parámetro de interacción χ en función de la temperatura. (TCS) Temperatura crítica superior de disolución y (TCI) Temperatura crítica inferior de disolución.	13
Figura 1.3 Transiciones de fase de diferentes materiales. A: amorfo, B: semicristalino y C totalmente cristalino.	17
Figura 1.4 Curva esfuerzo versus deformación para materiales semicristalinos.	18
Figura 1.5 Respuesta obtenida en materiales poliméricos frágiles.	19
Figura 2.1 Esquema de un copolímero alternante.	21
Figura 2.2 Esquema de un copolímero al azar.	21
Figura 2.3 Esquema de un copolímero bloque.	21
Figura 2.4 Esquema de un copolímero de injerto.	22
Figura 2.5 Esquema de polimerización de un copolímero bloque.	30
Figura 3.1 Esquema del reactor empleado para la síntesis del <i>sec</i> -butil litio. Referencias: C: cloruro de <i>sec</i> -butilo; Li ^o : litio metálico (a): reactor de síntesis; (b): sección de purga; VCL: conexión a la línea de vacío; MC: constricción media; PC: constricción de purga.	37
Figura 3.2 Reactor de síntesis del iniciador <i>sec</i> -Butil Litio.	37
Figura 3.3 Esquema del reactor de síntesis del iniciador dililitio-naftaleno. Referencias: N: naftaleno, Li ^o : litio metálico, S: tetrahidrofurano, (a): reactor de síntesis; (b): sección de purga, (c): balón colector, VCL: conexión a la línea de vacío, MC: constricción media, PC: constricción de purga	39

Figura 3.4 Reactor de síntesis del iniciador dilítico-naftaleno.	39
Figura 3.5 Cromatogramas correspondientes a los PS homopolímeros sintetizados empleando el iniciador difuncional. Símbolos: (◆) A*, (■) B, (●) C y (▲) D (Tabla 3.1).	40
Figura 3.6 Cromatogramas correspondientes a los PS homopolímeros sintetizados empleando el iniciador difuncional. Símbolos: (◆) < 10 % v/v THF, $M_n = 3.000$ g/mol, (●) 100 % THF, $M_n = 52.100$ g/mol y (I) > 10 % v/v THF, $M_n = 90.100$ g/mol.	43
Figura 3.7 Esquema del equipo de fraccionamiento de D ₃ conectado a la línea de alto vacío.	47
Figura 3.8 Esquema del equipo de fraccionamiento de la solución de D ₃ monómero. Referencias: MS: solución madre de D ₃ en ciclohexano y VLC: constricción de la conexión a la línea de vacío.	47
Figura 3.9 Equipo de fraccionamiento de solución de monómero D ₃ en ciclohexano.	47
Figura 3.10 Espectro ¹ H-NMR de la solución madre de D ₃ en ciclohexano.	50
Figura 3.11 Esquema del equipo de reacción conectado a la línea de alto vacío.	51
Figura 3.12 Esquema del equipo de síntesis de PDMS homopolímero modelo. Referencias: I: <i>sec</i> -BuLi ⁺ , S: THF, M: D ₃ monómero. C: colección de muestra, F: metanol, (a): reactor, (b): sección de purga, VLC: constricción conexión a la línea de vacío, MC: constricción media y PC: constricción de purga	52
Figura 3.13 Porcentaje de conversión de D ₃ monómero (X %) para la síntesis controlada de PDMS empleando <i>sec</i> -BuLi ⁺ como iniciador. Referencias: (■) T = 20°C ($M_{n\text{teor.}} = 53.700$ g/mol), (●) T = 30 °C ($M_{n\text{teor.}} = 53.700$ g/mol), (▲) T = 40 °C ($M_{n\text{teor.}} = 87.000$ g/mol) y (▼) T = 50 °C ($M_{n\text{teor.}} = 68.800$ g/mol).	54

- Figura 3.14** PDMS modelo con $M_n < 10^5$ g/mol y $M_w/M_n < 1,1$. **Referencias:** 56
 $T = 20^\circ\text{C}$, $M_n = 9.200$, $M_n = 15.200$ y $M_n = 83.200$ g/mol, $T = 30^\circ\text{C}$,
 $M_n = 4.900$, $M_n = 25.600$ y $M_n = 49.500$ g/mol y $T = 40^\circ\text{C}$,
 $M_n = 37.800$ g/mol.
- Figura 3.15** PDMS modelo, sintetizado a $T = 50^\circ\text{C}$, $M_n > 10^5$ g/mol. 58
Referencias: (■) $t = 4$ h, $M_n = 102.700$ g/mol ($M_w/M_n = 1,05$), (▼) $t = 4$ h y
5 días a $T = -20^\circ\text{C}$, $M_n = 105.600$ g/mol ($M_w/M_n = 1,02$), (●) $t = 8$ h,
 $M_n = 130.500$ g/mol ($M_w/M_n = 1,08$) y (▲) $t = 28$ h, $M_n = 208.400$ g/mol
($M_w/M_n = 1,4$).
- Figura 3.16** PDMS sintetizado a $T = 50^\circ\text{C}$ y 28 h de reacción, 59
 $M_n = 208.400$ g/mol ($M_w/M_n = 1,4$) y el resultado del proceso de
deconvolución. **Referencias:** (♦) Cromatograma original, (▼) curva ajustada,
(■) pico de baja masa molar, $M_n = 96.100$ g/mol ($M_w/M_n = 1,35$), (●) pico de
masa molar media, $M_n = 213.100$ g/mol ($PD = 1,21$) y (▲) pico de alta masa
molar, $M_n = 362.500$ g/mol ($M_w/M_n = 1,21$).
- Figura 4.1** Esquema del sistema de alto vacío empleado en la síntesis de 66
copolímeros bloque.
- Figura 4.2** Equipo de reacción separado de la línea de vacío (el reactor es el 67
extremo superior del equipo y la sección de purga el inferior. Esta sección se
encuentra sumergida en agua para facilitar el descongelamiento del solvente
contenido en su interior).
- Figura 4.3** Esquema de destilación de solvente de la sección de purga al 68
reactor.
- Figura 4.4** Destilación del solvente de la sección de purga al reactor. 68
- Figura 4.5** Esquema del reactor de polimerización. **Referencias:** 68
(I): Iniciador, (M1): estireno monómero, (M2): D_3 monómero, (S): THF y
(F): metanol.
- Figura 4.6** Reactor de polimerización (la solución coloreada corresponde a la 68
formación de poli(estiril-litio), $PSLi^+$

- Figura 4.7** Esquema del sistema de vacío empleado en la síntesis de copolímeros bloque mediante conexiones de tipo Schlenk. 70
- Figura 4.8** Esquema del equipo de polimerización de PS-*b*-PDMS. 71
Referencias: (I): iniciador, (M): conexión de monómeros y solventes, (VLC): conexión a la línea de vacío, (R): robinetes y (a): reactor de síntesis.
- Figura 4.9** Equipo de polimerización de copolímeros PS-*b*-PDMS mediante conexiones tipo Schlenk. 71
- Figura 4.10** Cromatogramas SEC para el PS precursor y su correspondiente copolímero ES5. **Referencias:** (o) PS homopolímero ($M_n = 13.700$ g/mol y $M_w/M_n = 1,05$) y (●) PS-*b*-PDMS ES5 ($M_n = 29.700$ g/mol y $M_w/M_n = 1,07$). 73
- Figura 4.11** Espectros FTIR correspondientes al PS (negro, inferior), PDMS (gris oscuro, medio) y ES1 (gris claro, superior). 75
- Figura 4.12** Curva de calibrado construida a partir de mezclas físicas de PS y PMDS comerciales. Los símbolos (◆) corresponden a datos experimentales de los distintos films depositados en la ventana de NaCl, y la línea llena corresponde al ajuste lineal. 76
- Figura 4.13** Evolución de los patrones de difracción SAXS a diferentes temperaturas, para las muestras ES2, ES3, ES4, y ES5. Se empleó un incremento de la temperatura de 10 °C para cada ensayo desde 40 a 200 °C con un tiempo de exposición de 2 s. 81
- Figura 4.14** Variación de la longitud de correlación (L_1) derivada del primer máximo de SAXS con la temperatura durante el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento. **Referencias:** (o) calentamiento y (●) enfriamiento. 82
- Figura 4.15** Perfiles de dispersión SAXS de los copolímeros a temperatura ambiente. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de los datos experimentales a las funciones de dispersión propuestas por Föster y col. (2005). A la derecha se representan esquemáticamente las diferentes morfologías desarrolladas para cada una de las muestras. 84

Figura 4.16 Imágenes AFM de películas delgadas de PS- <i>b</i> -PDMS. Referencias: (a) spin-coating en THF y termo-recocido a 150 °C durante 12 h (topografía, 7 μm x 7 μm, escala z: 11 nm), (b) imagen en 3D de la misma muestra (20 μm x 20 μm), (c) gráfico del perfil explorado en (a) (la línea de puntos indica el camino de corte (las escalas de x e y está en μm y nm, respectivamente), (d) spin-coating a partir de tolueno y posterior tratamiento con vapor de <i>n</i> -heptano a temperatura ambiente (topografía, 50 μm x 50 μm, escala z: 50 nm) y (e) análisis de fase de (d), escala z: 10 nm.	89
Figura 4.17 Funciones de autocorrelación $g_2(t)$ medidas a un ángulo de dispersión de 90° (círculos vacíos) y distribución de los tiempos de relajación $\tau A(\tau)$ a 90° calculada con el algoritmo de Repes (líneas continuas) para las soluciones de ES3 en DMF (A) y en DMAc (B); para $c = 5$ mg/mL.	95
Figura 4.18 Gráfico de Zimm para las soluciones del copolímero ES3 en CH ₂ Cl ₂ , DMAc y DMF, $c = 5$ mg/mL.	98
Figura 4.19 Curvas de difracción de rayos X (SAXS) y ajuste de los datos por el modelo de micela esférica para copolímeros o modelo de cadenas libres (líneas) en soluciones que contienen ES3 en DMF (A) y en DMAc (B), $c = 20$ mg/mL.	100
Figura 4.20 Esquema de una micela de copolímero en solución donde se representa sólo una cadena en la corona. Para el análisis del factor de forma micelar se considera que la micela esférica consta de un núcleo de radio R_c rodeado por cadenas con radio de giro R_G adheridas a él.	101
Figura 4.21 Mezcladora Brabender Plastograph.	107
Figura 4.22 Detalle de la cámara de mezcla, en la imagen se aprecian los tornillos usados para el mezclado de la muestra.	107
Figura 4.23 Film de las mezclas PS - ES* usadas para ensayos mecánicos.	109
Figura 4.24 Módulo elástico (E) y resistencia a la tracción (σ) para el PS y las mezclas estudiadas.	111

Figura 4.25 Elongación a la rotura para el PS y las mezclas estudiadas.	111
Figura 5.1 Espectro Infrarrojo PB (negro, abajo), PDMS homopolímeros (gris oscuro, medio) y uno de sus copolímeros BS2 (gris claro, arriba).	119
Figura 5.2 Esquema del reactor de polimerización. Referencias: M1: MMA monómero, M2:(D ₃) monómero, S: difeniletileno, I: indicador (sec-BuLi), F: metanol, Tm: toma de muestra, (a): reactor de síntesis, (b): purga, VLC: conexiones a la línea de vacío.	122
Figura 5.3 Reactor de polimerización empleado en la síntesis de copolímeros PMMA- <i>b</i> -PDMS.	122
Figura 5.4 Espectro Infrarrojo de PMMA (negro, abajo), PDMS (gris oscuro, medio) y copolímero MMAS2 (color gris claro, arriba).	125
Figura 6.1 Reactor de síntesis de copolímeros bloque PS- <i>b</i> -PCL (solución de PS ⁻ Li ⁺ viviente).	130
Figura 6.2 Reactor de síntesis de copolímeros bloque PS- <i>b</i> -PCL (luego del agregado del DFE).	130
Figura 6.3 Mecanismo de reacción para la obtención de copolímeros bloque PS- <i>b</i> -PCL propuesto por Balsamo y col. (1996).	131
Figura 6.4 Espectros infrarrojo para PCL (negro, abajo), PS (gris oscuro, medio) y el copolímero ECL6 (gris claro, arriba).	132
Figura 6.5 Espectro infrarrojo para PCL (negro, abajo), PS (gris oscuro, medio) y el copolímero ES3 (gris claro, arriba).	133
Figura 6.6 Curvas TGA de los homopolímeros PS y PCL y copolímeros. Referencias: (x) PCL, M _w =139.000 g/mol, (○) PS, M _w =48.700 g/mol, (▼) SCL2 y (●) ECL6.	136
Figura 6.7 Curvas TGA de los homopolímeros PS y PCL y copolímeros. Referencias: (x) PCL, M _w =139.000 g/mol, (○) PS, M _w =48.700 g/mol, (■) ECL1, (Δ) ECL2 y (●) ECL6.	137

Figura 6.8 Curvas TGA para PCL homopolímero a diferentes velocidades de calentamiento Referencias: (○) $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (◇) $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (■) $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y (△) $\beta = 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.	141
Figura 6.9 Curvas TGA para el copolímero ECL6 a diferentes velocidades de calentamiento Referencias: (○) $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (◇) $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (■) $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y (△) $\beta = 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.	142
Figura 6.10 Curva TGA para el copolímero SCL2 a diferentes Velocidades de calentamiento. Referencias: (○) $\beta = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (◇) $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, (■) $\beta = 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y (△) $\beta = 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.	142
Figura 6.11 Dependencia del logaritmo de la velocidad de degradación $\log(\beta)$ versus $1/T$ para el homopolímero PCL.	144
Figura 6.12 Dependencia del logaritmo de la velocidad de degradación $\log(\beta)$ versus $1/T$ para el copolímero ECL6.	144
Figura 6.13 Dependencia de E_{ad} versus (α) . Referencias: (●) PCL, (▼) SCL2, (■) ECL6.	146
Figura 6.14 Rampa de calentamiento para cristalización isotérmica	150
Figura 6.15 Flujo de calor en función del tiempo durante la cristalización isotérmica a diferentes T_c : (a) PCL, (b) ECL6 y (c) ESL2	151
Figura 6.16 Cristalinidad relativa en función del tiempo durante la cristalización isotérmica a diferentes T_c : (a) PCL, (b) ECL6 y (c) SCL2.	152
Figura 6.17 Datos experimentales obtenidos a partir de la cristalización isotérmica en el rango de T_c ($40\text{-}48^{\circ}\text{C}$). Referencias: (×) PCL, (●) ECL6 y (▼) SCL2. Las líneas representan la ecuación de Avrami para cada temperatura.	153
Figura 6.18 Dependencia de $t_{1/2}$ con la temperatura de cristalización isotérmica (T_c). Referencias: (●) PCL, (■) ECL6, (▼) SCL2, (□) SCL3, (▽) SCL1, (▲) ECL7.	155

Figura 6.19 Modelos de lamelas cristalinas: a) plegamiento al azar de carácter amorfo postulado por Flory (1962), b) plegamiento regular postulado por Keller (Billmeyer, 1971) y, c) modelo mixto.	156
Figura 6.20 Estructura interna de las esferulitas.	157
Figura 6.21 Crecimiento esferulítico. Estructura interna de las esferulitas en crecimiento con lamelas que irradian desde el centro y regiones amorfas entre lamelas.	157
Figura 6.22 Representación de Lauritzen-Hoffman para los 3 regímenes de cristalización, la pendiente de las rectas es la constante de nucleación (K_g).	160
Figura 6.23 Micrografías obtenidas por microscopía óptica de luz polarizada. Cristalización isotérmica a $T_c = 42\text{ }^\circ\text{C}$. Referencias: (a-c) PCL y (d-f) copolímero PDMS- <i>b</i> -PCL (SCL2).	161
Figura 6.24 Velocidad de cristalización para PCL y copolímeros a diferentes temperaturas de cristalización. Referencias: (●) PCL, (▼) SCL2, (□) ECL7 y (▲) SCL3.	162
Figura 6.25 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III usado para determinar el parámetro de nucleación K_g de PCL.	163
Figura 6.26 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III, empleado para determinar el parámetro de nucleación K_g del copolímero PDMS- <i>b</i> -PCL SCL2.	164
Figura 6.27 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III, empleado para determinar el parámetro de nucleación K_g del copolímero PDMS- <i>b</i> -PCL SCL3.	164
Figura 6.28 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III, empleado para determinar el parámetro de nucleación K_g del copolímero PS- <i>b</i> -PCL ECL7.	165
Figura 6.29 Representación de Lauritzen-Hoffman. Referencias: (●) PCL, (▼) SCL2, (□) ECL7 y (▲) SCL3.	165

Figura A.1.1 Esquema simplificado de la línea de vacío.	178
Figura A.3.1 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ES1.	184
Figura A.3.2 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ES2.	186
Figura A.3.3 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ES3.	188
Figura A.3.4 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ES4.	190
Figura A.3.5 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ES5.	192
Figura A.3.6 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL1.	194
Figura A.3.7 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL2	196
Figura A.3.8 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL3	198
Figura A.3.9 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL4	200
Figura A.3.10 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL5	202
Figura A.3.11 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL6	204
Figura A.3.12 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL7	206
Figura A.3.13 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero ECL8	208
Figura A.3.14 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero SCL1	210
Figura A.3.15 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero SCL2	212
Figura A.3.16 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero SCL3	214
Figura A.3.17 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero BS1	216
Figura A.3.18 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero BS2	218
Figura A.3.19 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero BS3	220
Figura A.3.20 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero BS4	222

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 PS homopolímero sintetizado	40
Tabla 3.2 Condiciones de reacción y características del PS obtenido con diferentes éteres en el medio de reacción	41
Tabla 3.3 Características moleculares del PDMS y porcentaje de conversión de D ₃ (X%) a diferentes tiempos y temperaturas para polímeros con masa molar (M _n) inferior a 100.000 g/mol	55
Tabla 4.1 Masa molar promedio en número (M _n), índice de polidispersión (M _w /M _n) y fracción molar y másica (x _{PDMS} , w _{PDMS}) de los PS- <i>b</i> -PDMS sintetizados	73
Tabla 4.2 Valores de <i>m</i> en las mezclas físicas PS/PDMS estudiadas	77
Tabla 4.3 Caracterización química de los PS- <i>b</i> -PDMS sintetizados mediante análisis FTIR	77
Tabla 4.4 Morfología de los copolímeros PS- <i>b</i> -PDMS modelo obtenida mediante SAXS	85
Tabla 4.5 Caracterización molecular, masa molar en número (M _n), índice de polidispersión (M _w /M _n) y fracción másica de los copolímeros empleados	94
Tabla 4.6 Propiedades físico-químicas de nano-objetos determinados por SDLS	97
Tabla 4.7 Propiedades físico-químicas de dispersión de las micelas en solución determinadas por SAXS	104
Tabla 4.8 Propiedades térmicas de PS comercial y de las mezclas	108
Tabla 4.9 Propiedades mecánicas del PS comercial	109
Tabla 4.10 Propiedades mecánicas de la mezcla de PS y copolímero ES1*	110
Tabla 4.11 Propiedades mecánicas de la mezcla de PS y copolímero ES2*	110

Tabla 5.1 Caracterización química de los copolímeros mediante $^1\text{H-NMR}$ y SEC	118
Tabla 5.2 Caracterización térmica de los copolímeros mediante DSC	121
Tabla 5.3 Caracterización química de los copolímeros obtenidos a partir del iniciador $\text{sec-Bu}^-\text{Li}^+$ y DFE mediante SEC y $^1\text{H-NMR}$	123
Tabla 5.4 Caracterización química de los copolímeros obtenidos a partir del complejo $(\mu)\text{sec-Bu}^-\text{Li}^+$ y D_3 mediante SEC y $^1\text{H-NMR}$	124
Tabla 5.5 Caracterización química de los copolímeros mediante $^1\text{H-NMR}$ y DSC	126
Tabla 6.1 Caracterización química de los copolímeros mediante SEC, $^1\text{H-NMR}$ y DSC	135
Tabla 6.2 Análisis TGA de PS, PCL y copolímeros	137
Tabla 6.3 Resultados TGA de PCL y copolímeros	143
Tabla 6.4 E_{ad} (kJ/mol) empleando el método de Ozawa, a diferentes grados de conversión (α) en el rango de 0,2 a 0,9	145
Tabla 6.5 E_{ad} (kJ/mol) empleando el método de Ozawa, a diferentes grados de conversión (α) en el rango 0,02 a 0,1	145
Tabla 6.6 Exponente de Avrami (n) para distinto tipo de geometría y nucleación	148
Tabla 6.7 Valores de $t_{1/2}$ (min), n , K y ΔE_a a diferentes temperaturas de cristalización (T_c) para PCL, PS- <i>b</i> -PCL y PDMS- <i>b</i> -PCL	154
Tabla 6.8 Valores de K_g obtenidos a partir de los regímenes de cristalización, para PCL y copolímeros	166

TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS Y PUBLICACIONES

A partir del trabajo de investigación desarrollado en esta Tesis, fue posible presentar 28 (veintiocho) trabajos en congresos internacionales y nacionales (con comité de selección) y publicar los siguientes artículos en revistas especializadas:

1. “Controlled synthesis of poly(dimethylsiloxane) homopolymers using high-vacuum anionic polymerization techniques”, Mario D. Ninago, Ángel J. Satti, Jorge A. Ressia, Andrés E. Ciolino, Marcelo A. Villar, Enrique M. Vallés, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 4774-4783 (2009).
2. “Well-defined synthesis of poly(dimethylsiloxane) homopolymers”, Mario D. Ninago, Ángel J. Satti, Jorge A. Ressia, Andrés E. Ciolino, Enrique M. Vallés, Marcelo A. Villar, *Chemical Engineering Transaction*, 17, 1729-1734 (2009).
3. “Self-assembly of well-defined PS-*b*-PDMS copolymers in bulk and in selective solvent” Mario D. Ninago, Andrés E. Ciolino, Marcelo A. Villar, Fernando C. Giacomelli, Petr Cenocho, Petr Stepánek, Vanessa Schmidt, Cristiano Giacomelli, *Chemical Engineering Transaction*, 17, 1807-1812 (2009).
4. “Synthesis and morphology of model PS-*b*-PDMS copolymers”, Mario D. Ninago, Ángel J. Satti, Andrés E. Ciolino, Marcelo A. Villar, Enrique M. Vallés, Daniel A. Vega, Alejandro Sanz, Aurora Nogales, Daniel R. Rueda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 48, 3119-3127 (2010).
5. “Structure of micelles formed by highly symmetric polystyrene-*b*-polydimethyl-siloxane and polystyrene-*b*-poly[5-(*N,N*-diethylamino)isoprene] diblock copolymers”, Fernando C. Giacomelli, Izabel C. Riegel, Petr Stepánek, Cesar L. Petzhold, Mario D. Ninago, Ángel J. Satti, Andrés E. Ciolino, Marcelo A. Villar, Vanessa Schmidt, Cristiano Giacomelli. *Langmuir*, 26 (18), 14494-14501 (2010).

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

Las siliconas, también conocidas como polisilanoles, son los polímeros órgano-inorgánicos más utilizados actualmente debido a sus excelentes propiedades, tales como elevada estabilidad térmica y a la oxidación (gran resistencia química y muy baja degradación); buena resistencia a altas y bajas temperaturas; excelente repelencia al agua (comportamiento hidrofóbico); buenas propiedades dieléctricas; resistencia a la radiación UV; e inercia fisiológica, entre otras. Se suelen emplear como fluido refrigerante (aceite de siliconas), grasas, emulsiones, elastómeros (gomas), y como resinas (Billmeyer, 1971, Morton, 1983).

El poli(dimetilsiloxano) (PDMS) es el homopolímero obtenido de la reacción de polimerización de dimetilsiloxanos cíclicos, y puede pensarse como un miembro de la familia de los silicatos inorgánicos sustituidos parcialmente por grupos metilo. Esta característica le otorga una amplia gama de propiedades que no pueden encontrarse en polímeros orgánicos comunes, y que resultan de la combinación del enlace polar Si-O que actúa como columna vertebral de la cadena y de la contribución de grupos orgánicos (-CH₃) unidos a ella. Entre las propiedades que se destacan podemos citar su baja temperatura de transición vítrea, su elevada permeabilidad a los gases, su amplio rango de temperaturas de trabajo, su baja reactividad química, y su naturaleza no tóxica (Lötters, y otros, 1997). Asimismo, el PDMS se utiliza como componente principal de gommas, resinas, materiales dieléctricos, fluidos de transferencia hidráulica, lubricantes, materiales médicos, y surfactantes.

La síntesis de macromoléculas de estructura y peso molecular conocido ha contribuido en gran medida a la interpretación de las relaciones existentes entre estructura molecular y propiedades físicas de homo y copolímeros. La polimerización aniónica homogénea, en ausencia de reacciones de terminación fortuitas, es uno de los métodos más utilizados en la síntesis de polímeros con estas propiedades, dado que permite un gran control tanto de la estructura de la macromolécula como de la distribución de masas moleculares (Saam y col., 1970, Morton, 1975 y 1983, Di Nezio, 1996, Muñoz Peñaloza, 1996, Hadjichristidis y col., 2000). Sin embargo, y fundamentalmente por la complejidad de los procedimientos involucrados, este tipo de síntesis no es el más empleado para la obtención de polímeros.

Una de las desventajas principales es el alto nivel de pureza requerido para los reactivos y el cuidadoso control de las condiciones de reacción.

Los copolímeros en bloque han recibido en los últimos años mucha atención debido a su capacidad para generar patrones de interés a escala nanométrica. En la mayoría de los casos, los copolímeros son diseñados de manera de combinar propiedades bien disímiles. Algunos ejemplos son: combinación de bloques hidrofóbicos con hidrofílicos, para aplicaciones como espesantes, absorbentes o compatibilizantes para la industria cosmética (Goodman, 1985, Riess y col., 1985), combinación de monómeros con diferentes permitividades dieléctricas para la preparación de cristales fotónicos con aplicaciones en la industria electrónica y en nanotecnología (Hamley, 1998), o combinación de segmentos duros (vítreos o semicristalinos) y segmentos blandos (gomosos) para obtener materiales de alta resistencia al impacto, adhesivos de contacto o aditivos para lubricantes (Riess y col., 1985, Hamley, 1998). Por otra parte, a través de una apropiada combinación de distintos sustituyentes en la misma molécula es posible lograr una combinación específica de propiedades (Vega, 1999, Vega y col., 1999, Ressa y col. 2000, Vega y col., 2001).

Los materiales obtenidos a partir de copolímeros con bloques incompatibles, tales como copolímeros en bloque, segmentados o por injerto, han sido en los últimos años objeto de numerosos estudios en el marco de la química de macromoléculas. El creciente interés en dichos copolímeros se basa en la combinación de propiedades, las cuales están directamente relacionadas con la estructura química y la arquitectura macromolecular. Por otra parte, además de permitir un gran control de las propiedades, a partir de las características individuales de cada bloque, los copolímeros pueden dar lugar a la formación de estructuras periódicas con propiedades totalmente diferentes a las de sus bloques constituyentes. Por lo tanto el tamaño y forma de los microdominios pueden ser ajustados convenientemente mediante cambios en la composición y masa molar molecular de los copolímeros utilizados (Park y col., 2003).

La disponibilidad de una amplia variedad de monómeros cíclicos de siloxano con diferentes sustituyentes orgánicos hace de esta idea un campo sumamente atractivo (Morton, 1975, Zilliox y col., 1975, Molenberg y col., 1996, Förster y col. 2001, Riess, 2003, Pasquali y col., 2005).

Teniendo en cuenta los aspectos antes mencionados, en esta Tesis se sintetizaron y caracterizaron homopolímeros de dimetilsiloxano y copolímeros de estireno-dimetilsiloxano, butadieno-dimetilsiloxano, metilmetacrilato-dimetilsiloxano y estireno- ϵ -caprolactona con estructuras y composiciones definidas. El interés en la síntesis de estos materiales fue motivado por el hecho de que los copolímeros podrían presentar diversas aplicaciones, ya sea como agentes de modificación de poli(estireno) comercial; como modificadores de propiedades superficiales; o incluso como materiales base para la fabricación de dispositivos a escala nanométrica. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el estudio y caracterización de estos materiales es un campo de investigación que continuamente se actualiza gracias al aporte de nuevos resultados. En consecuencia, el objetivo principal de esta Tesis consistió en sintetizar y caracterizar copolímeros modelo en bloque lineales basados en siloxano, empleando técnicas de polimerización aniónica en alto vacío. La principal hipótesis de trabajo se basó en la factibilidad de encontrar condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de estos materiales con bloques de siloxano de estructura homogénea. Hasta la fecha, la síntesis de homo y copolímeros basados en dimetilsiloxano con estructura controlada se limitó a generar materiales con bajas masas molares, y no existe un criterio unificado en cuanto a las mejores condiciones de reacción que permitan obtenerlos con altos valores de conversión y rendimiento. Por tal motivo, surgió como objetivo particular el determinar las condiciones operativas adecuadas que permitan sintetizar poli(dimetilsiloxano) con mayores masas molares a fin de obtener copolímeros con masas molares altas y elevada homogeneidad estructural.

Todos los materiales obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente a fin de conocer sus propiedades, tanto en masa como en solución, para poder inferir así sus potenciales aplicaciones. Asimismo se profundizó en las mejores condiciones de reacción para sintetizarlos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS DE LA TESIS

- **Sintetizar poli(dimetilsiloxano) con masas molares controladas**

Obtener, empleando caminos sintéticos posibles, homopolímeros de poli(dimetilsiloxano) con masas molares controladas comprendidas entre 10^3 y 10^6 g/mol.

- **Sintetizar copolímeros dibloque modelo**

Obtener, empleando caminos sintéticos posibles, copolímeros poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano), poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano), poli(metilmacrilato-*b*-dimetilsiloxano) y poli(estireno-*b*- ϵ -caprolactona) con masas molares y composición química definida.

- **Caracterizar fisicoquímicamente los materiales sintetizados**

Determinar los parámetros moleculares más relevantes (masas molares, composición, etc.), caracterizar su morfología y, a partir de estos resultados, relacionar sus propiedades con posibles aplicaciones.

ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

El material teórico y experimental de esta Tesis se separó en tres partes. En la primera parte (*Fundamentos y Generalidades*), se brinda una introducción teórica básica de los temas de estudio. En la segunda (*Síntesis, Resultados y Discusión*), se presentan y discuten los resultados y las conclusiones obtenidas, como así también las técnicas experimentales empleadas en la síntesis y caracterización de los copolímeros estudiados. Finalmente, en la tercera parte (*Anexos*) se incluye un conjunto de información que aclara algunos aspectos fundamentalmente relacionados con la técnica de polimerización aniónica en alto vacío, y una serie de resultados que complementan la información presentada en los capítulos anteriores.

El Capítulo 1 presenta una clasificación de los materiales poliméricos, y describe las principales características de los materiales multifásicos y de los copolímeros en general, mientras que el Capítulo 2 presenta los métodos de síntesis aniónica de copolímeros *bloque*.

En los Capítulos 3, 4, 5 y 6 se discute el diseño experimental, las técnicas empleadas para sintetizar y caracterizar los copolímeros estudiados, y los resultados experimentales obtenidos. Finalmente, el Capítulo 7 presenta las conclusiones y las propuestas de trabajo futuro. Toda otra información de interés ha sido recopilada en los Anexos correspondientes.

REFERENCIAS

- Billmeyer Jr., F., *Textbook of Polymer Science*, 2nd Ed., John Wiley & Sons Ed.; USA (1971); Cap.13, 379-386; Cap.16, 482-484.
- Di Nezio, M. S., “Síntesis y caracterización de gomas modelo de polibutadieno”, *Tesis de Magister en Química*. Universidad Nacional del Sur (1996).
- Förster, S., Berton, B., Hentze, H. P., Krämer, E., Antonietti, M., Lindner, P., *Macromolecules* (2001), 34, 4610-4623.
- Goodman, I., “*Developments in Block Copolymers - 2*”, Elsevier Applied Science Publishers Ltd. (1985).
- Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., Pitsikalis, M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2000), 38, 3211-3234.
- Hamley, I., *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York (1998), Cap 1, 1-30.
- Holoman, A., George, M., Barrie, J., Parker, D., *Polymer* (1994), 35, 977-982.
- Lötters, J., Olthuis, W., Veltink, P., Bergveld, P. J., *Journal Micromechanics Microengineering* (1997), 7, 145-147.
- Molenberg, A., Sheiko, S., Möller, M., *Macromolecules* (1996) 29, 3397-3400.
- Morton, M., Kesten, Y., Fetters, L., *Journal Applied Polymer Science. Applied Polymer Symposium* (1975) 26, 113.
- Morton, M., *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Academic Press Inc., New York (1983).
- Muñoz Peñaloza, M. P., “Síntesis y caracterización de copolímeros bloque de estireno-butadieno y estireno-etileno”, *Tesis de Magister en Ingeniería Química*, Universidad Nacional del Sur (1996).
- Park, C., Yoon, J., Thomas, E.L., *Polymer* (2003), 44, 6725-6760.
- Pasquali, R. C., Chiappetta, C.D., Bregni, C., *Acta Farmacéutica Bonaerense* (2005), 24(4), 610-618.
- Ressia, J. A., Villar, M. A., Vallés, E. M., *Polymer* (2000), 41, 6885-6894.
- Riess, G., Hurtrez, G., Bahadur, P., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York (1985).
- Riess, G., *Progress Polymer Science* (2003), 28, 1107-1170.
- Saam, J., Gordon, D., Lindsay, S., *Macromolecules* (1970), 3, 1-4.

- Vega, D. A., “Propiedades viscoelásticas de polímeros. Estudio experimental de redes con cadenas pendientes” *Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología de Materiales*, Universidad Nacional del Sur (1999).
- Vega, D. A., Sebastian, J., Loo, L., Register, R. A., *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2001), 39, 2183-2197.
- Vega, D. A.; Villar, M. A.; Alessandrini, J. L.; Vallés, E. M., *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1999), 37(11), 1121-1130.
- Zilliox, Z. G., Roovers, J. E. L., Bywater, S., *Macromolecules* (1975) 8, 573-578.

CAPÍTULO 1

COPOLÍMEROS: FUNDAMENTOS Y GENERALIDADES

1.1 Generalidades y clasificación de los materiales poliméricos

Los materiales poliméricos son macromoléculas formadas por unidades que se repiten a lo largo de la cadena. En algunos casos, la repetición es lineal, de forma semejante a los eslabones de una cadena. En otros casos, las cadenas son ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales. Comúnmente, las únicas fuerzas entre moléculas son secundarias de atracción, que son débiles en relación a las fuerzas de enlace primarias. Sin embargo, las altas masas molares de los polímeros permite que estas fuerzas crezcan lo suficiente como para impartir a los materiales excelentes propiedades finales, tales como resistencia, estabilidad dimensional, y otras propiedades mecánicas específicas (Billmeyer, 1975). Como el número de enlaces entre los átomos que compone una cadena es muy elevado, y cada uno de ellos puede adoptar distintos estados rotacionales, resulta que el número de conformaciones posibles para una macromolécula es elevado. La posibilidad de pasar de una conformación a otra por rotación interna de cualquiera de sus enlaces, es lo que le confiere flexibilidad a las cadenas macromoleculares (Odián, 2004).

Además de los polímeros formados por un único monómero, también es posible obtener macromoléculas que posean más de un monómero en su cadena principal, o en cadenas secundarias. El material resultante se denomina copolímero, y en función de la disposición espacial de cada una de las moléculas que lo conforman el copolímero puede ser al azar, alternado, de tipo bloque, de injerto, lineal o en forma de estrella, entre otras. Por otra parte, los materiales poliméricos pueden también clasificarse en función de su comportamiento térmico como termoplásticos o termorrígidos (Ober y col., 2009).

Los materiales termoplásticos se convierten en líquidos al aumentar la temperatura, y pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva, que se estabiliza al enfriar. Este ciclo se puede repetir y permite reciclarlos. Se subdividen en semicristalinos (porque presentan una transición definida de sólido a líquido a una temperatura característica que es la temperatura de fusión, T_m); y amorfos (porque no presentan una estructura cristalina, y el pasaje de sólido a líquido se obtiene a la temperatura de transición vítrea T_g). Por debajo de la temperatura de transición vítrea el polímero no posee movilidad molecular, excepto por vibraciones y pequeños desplazamientos locales de unos pocos segmentos. Las cadenas no se mueven una respecto a la otra, y el polímero es rígido.

Por su parte, los materiales termo rígidos son polímeros entrecruzados que se obtienen a partir de monómeros que reaccionan entre sí y que pasan de un estado más o menos fluido a otro sólido, debido a la formación de un gel o molécula infinita durante el curado o polimerización. Estos materiales conservan su forma al aumentar la temperatura y es imposible obtener un líquido sin destruir su estructura.

Los polímeros pueden clasificarse según su estructura y según el tipo de enlace que presenten, como se muestra en la Figura 1.1

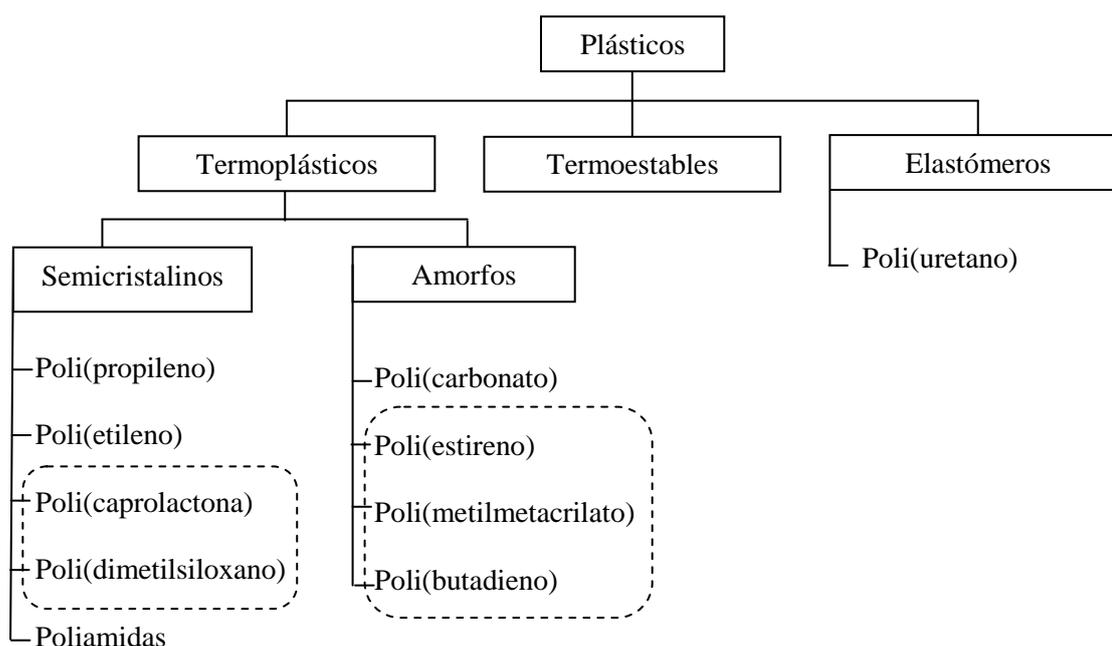


Figura 1.1 Clasificación de polímeros por tipo

Entre la diversidad de materiales poliméricos que pueden ser sintetizados, en esta Tesis se estudiará la síntesis de homo y copolímeros lineales y en bloque de polímeros termoplásticos, amorfos y semicristalinos como poli(dimetilsiloxano) (PDMS), poli(estireno) (PS), poli(butadieno) (PB), poli(metilmacrilato) (PMMA) y poli(ϵ -caprolactona) (PCL).

1.1.1 Masa Molar

Muchas propiedades de los polímeros, como por ejemplo su resistencia mecánica, la elasticidad de los cauchos, la temperatura de transición vítrea o la temperatura de fusión, se deben a sus altas masas molares. Los polímeros sintéticos y la mayoría de los polímeros naturales están formados por una mezcla de moléculas que alcanzaron diferentes grados de

polimerización y poseen, por lo tanto, diferentes masas molares. En los polímeros sintéticos obtenidos por polimerización en cadena, la longitud de la cadena viene determinada por el tiempo que la cadena está creciendo. En el caso de las reacciones de polimerización por etapas, la longitud de cadena viene determinada principalmente por la disponibilidad local de grupos reactivos en los extremos de las cadenas en crecimiento. En cualquier caso, el polímero contiene moléculas que poseen longitudes de cadena muy diferentes; de modo que cualquier muestra de polímero mostrará una distribución de masas molares (Odian, 2004). A partir de la distribución de masas molares es posible calcular distintos valores promedio como la masa molar promedio en número (M_n) o la masa molar promedio en peso (M_w) entre otros.

1.1.2 Mezclas de materiales poliméricos

Uno de los principales métodos para obtener materiales poliméricos con propiedades diferentes a las de los polímeros que los originaron consiste en su modificación física. En muchos casos, la simple mezcla de polímeros proporciona materiales con pobres propiedades, debido principalmente a la incompatibilidad termodinámica de los polímeros que lo conforman, motivo por el cual deben emplearse agentes que actúen como compatibilizantes.

En una mezcla de polímeros, las variables que se pueden controlar son la temperatura y la composición. Muchos pares de polímeros son únicamente miscibles cuando hay mayor cantidad de un polímero con respecto al otro, y existirá un rango de composiciones para el cual los dos polímeros no se mezclarán (Callister, 1995).

1.1.3 Separación de fases en mezclas poliméricas

Una mezcla se considera homogénea si presenta una única fase; o heterogénea si presenta dos o más fases. Para un sistema dado, la transición de homogéneo a heterogéneo (y viceversa) tiene lugar cambiando la temperatura o la concentración. Conocer los márgenes de temperatura y concentración dentro de los cuales una mezcla es homogénea es de una gran importancia, tanto teórica como práctica.

En el mundo moderno los materiales constituidos por mezclas o aleaciones de polímeros tienen numerosas aplicaciones. Las propiedades útiles de dichos materiales dependen crucialmente de su estado; mientras que en algunos casos se busca que el

material sea homogéneo; en otros, la heterogeneidad puede resultar conveniente (refuerzo de propiedades mecánicas).

Por otra parte, al procesar el material pueden darse cambios de homogeneidad. En cualquier caso, es de interés conocer el comportamiento de los polímeros en estado de mezcla o solución homogénea, conocer en qué condiciones se produce un sistema heterogéneo; y cuáles son las características de las fases que se separan. La posibilidad de que las moléculas de los componentes se mezclen o no depende, principalmente, del balance de interacciones entre dichos componentes. Por tal motivo, es conveniente definir un parámetro de interacción que permita englobar diversos efectos tales como el ordenamiento molecular y el volumen libre (Ober y col., 2009).

Parámetro de interacción χ

Llamemos μ al potencial químico de cualquiera de los componentes en una mezcla. El potencial químico, μ , consta de tres contribuciones: una, constante, igual al valor en el estado de referencia, μ_0 ; otra, debida a la entropía combinatoria, μ_c , siempre favorable a la mezcla homogénea; y otra, que engloba los restantes efectos y que se denomina, por ello, residual, μ_R :

$$\mu = \mu_0 + \mu_c + \mu_R \quad (1)$$

La componente residual (μ_R) resulta del balance de interacciones entre los componentes, el cual engloba energías de contacto, orden, volumen libre y en general todos los efectos que no corresponden al reparto aleatorio de las moléculas. Para una mezcla de dos componentes, 1 y 2, se define el parámetro de interacción, (χ), como:

$$\chi = \left(\frac{\mu_1^R}{RT} \right) \left(\frac{V_0}{V_1} \right) \left(\frac{1}{\phi_2^2} \right) \quad (2)$$

Donde μ_1^R corresponde al potencial puro del componente 1, y ϕ_2^2 es la fracción en volumen ocupada por el componente 2 en la mezcla. Si se trata de una disolución polímero-disolvente, ϕ_2^2 es normalmente la fracción en volumen del polímero y μ_1 el potencial químico del disolvente. V_1 es el volumen molar del componente al que se refiere μ_1^R , y V_0 un volumen que se toma como referencia para definir χ (para sistemas polímero-

disolvente, suele tomarse igual al volumen molar del disolvente y para sistemas polímero-polímero, igual al volumen molar de la unidad monomérica de uno de los polímeros). Según esta definición χ representa un parámetro que engloba todas las contribuciones no combinatorias. La división de μ_R por RT convierte a χ en un parámetro adimensional, y la división por ϕ_2^2 sirve para moderar la dependencia de μ_R con la concentración.

El valor crítico del parámetro de interacción, χ_c , sirve para delimitar las zonas de miscibilidad total y miscibilidad parcial del sistema. Para valores de χ superiores al crítico existen concentraciones en las que el sistema es bifásico, y para valores de χ inferiores a χ_c , el sistema es homogéneo a cualquier concentración. Para sistemas polímero-polímero, cualquier valor de χ positivo está por encima del valor crítico (cero) da lugar a inmiscibilidad. Sólo los valores negativos del parámetro de interacción corresponden a una mezcla compatible de polímeros y éstos pueden obtenerse si hay interacciones atractivas o específicas entre los componentes del sistema. Por ello, las mezclas compatibles se dan entre polímeros que tienen grupos polares o grupos con interacciones de tipo ácido-base, enlaces de hidrógeno, transferencia electrónica, etc.

El parámetro de interacción varía con la temperatura. Inicialmente se supuso que su variación era de tipo hiperbólico: χ proporcional a $1/T$. Según este tipo de variación, la miscibilidad total se da a temperaturas por encima de la temperatura crítica, T_C ; y la miscibilidad parcial a temperaturas por debajo de T_C . Esta T_C se denomina *temperatura crítica superior de disolución* (TCS). Este comportamiento es el que se ha observado en muchos sistemas polímero-disolvente a presión atmosférica. Sin embargo, calentando en un recipiente cerrado hasta temperaturas por encima del punto de ebullición normal del líquido, se ha observado que las disoluciones poliméricas alcanzan otro límite de miscibilidad: se separan en fases al elevar la temperatura. En este tipo de separación de fases, hay una temperatura crítica por debajo de la cual el sistema muestra miscibilidad completa, y por encima de la cual se separa en fases. Se trata de una *temperatura crítica inferior de disolución* (TCI). La miscibilidad del sistema está entonces acotada por dos temperaturas críticas. En cada una de ellas, el parámetro de interacción adopta su valor crítico, χ_c , y en el rango de temperaturas intermedias, el parámetro de interacción es $\chi < \chi_c$. La variación del parámetro de interacción con la temperatura, que permite describir esta existencia de dos temperaturas críticas se muestra en la curva A de la Figura 1.2.

A bajas temperaturas, dominan los efectos debidos a la energía de contacto. En esta zona de bajas temperaturas, el parámetro de interacción disminuye al aumentar T , porque

la magnitud relativa de dicha energía de contacto se va haciendo menor a medida que aumenta la energía térmica, RT . Además de la energía de contacto, está la diferencia de volumen libre entre polímero y disolvente. Esta diferencia aumenta a medida que aumenta la temperatura, llegando a ser dominante en la zona de altas temperaturas, haciéndose responsable del aumento de χ con T en dicha zona. En el caso de mezclas de polímeros compatibles, la separación de fases ocurre a presión atmosférica y es del tipo TCI: son miscibles en un cierto intervalo de temperaturas por debajo de la temperatura crítica, y se separan en fases al calentar por encima de ella.

Para sistemas polímero-polímero la compatibilidad se da cuando los valores del parámetro de interacción son negativos. La variación de χ con T , se muestra en la curva B de la Figura 1.2. A bajas temperaturas, hay interacciones específicas entre los dos polímeros, las cuales dan $\chi < 0$. Al aumentar T , dichas interacciones exotérmicas se debilitan y χ aumenta (disminuye en valor absoluto). Pequeñas diferencias de expansividad (volumen libre) hacen que se sobrepase el valor crítico y aparezca la TCI.

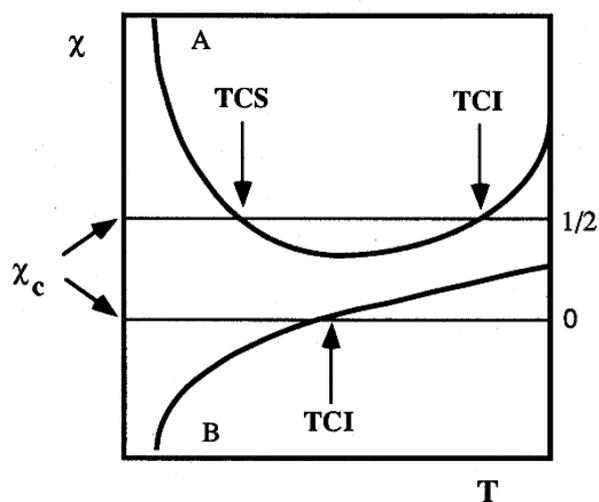


Figura 1.2. Parámetro de interacción χ en función de la temperatura. (TCS) Temperatura crítica superior de disolución y (TCI) Temperatura crítica inferior de disolución

En el caso de copolímeros, se ha observado que es posible la compatibilidad sin interacciones específicas. La explicación se obtiene definiendo parámetros de interacción entre unidades monoméricas.

Considerando un copolímero dibloque A-B, la segregación da lugar a estructuras regulares las cuales dependen del parámetro de interacción y del tamaño relativo de ambos bloques. Si son de tamaños muy diferentes se encontrará un bloque disperso en la matriz

del otro polímero, pero si son de tamaños similares la estructura que forma es lamelar. El espesor de las lamelas es mayor cuanto más largas son las cadenas del copolímero y cuanto más elevado es el parámetro de interacción χ_{AB} , o sea cuanto mayor es la repulsión entre las unidades A y B. Por esta repulsión las cadenas se encuentran alargadas, como estiradas en la dirección perpendicular a las caras de las lamelas. Como el parámetro de interacción χ_{AB} disminuye al aumentar la temperatura, los bloques A y B pueden ser miscibles a altas temperaturas y segregarse por debajo de una cierta temperatura de transición orden-desorden. En realidad, el parámetro de interacción que fija la segregación del copolímero no es simplemente χ_{AB} sino el parámetro de interacción de toda la cadena $(V/V_0) \chi_{AB}$ (siendo V el volumen molar de la cadena A-B).

Para una determinada interacción entre unidades, χ_{AB} , la segregación es mayor cuanto mayor es la masa molar del copolímero. El valor límite del parámetro de interacción que marca la transición orden-desorden es $(V/V_0) \chi_{AB} = 10,5$ para copolímeros simétricos. Este valor es superior al valor crítico para una mezcla de dos homopolímeros con cadenas de igual longitud, que sería $(V/V_0) \chi_C = 4$. Esto significa que hay una amplia zona de temperaturas en la cual un copolímero se mantiene todavía sin segregar en comparación con lo que sucedería en una mezcla de la misma composición. Esta menor tendencia a la separación de fases en los copolímeros es consecuencia de la unión química de los bloques.

El grado de segregación depende de la diferencia entre la temperatura y la temperatura de transición orden-desorden (T_{ODT}). Para temperaturas cercanas a T_{ODT} se tiene una segregación débil mientras que a temperaturas alejadas de la T_{ODT} la segregación es fuerte. Se asume que para valores del parámetro de interacción entre el crítico (10,5 para simétricos) y aproximadamente 100 la segregación es de tipo débil; y para valores superiores a 100, es de tipo fuerte.

En esta teoría se hace uso de las propiedades que definen la ecuación de estado, para obtener valores característicos o de variables reducidas como PVT. Con esta teoría se logra describir la variación de χ con la concentración para predecir la existencia de temperaturas críticas inferiores de disolución (TCI), las cuales provienen precisamente de los términos debidos a diferencias en la ecuación de estado de los componentes. La variación de χ con ϕ ha dado lugar a cierta confusión en la determinación experimental de los parámetros de interacción, es por ello que las técnicas experimentales utilizan para determinar χ alguna propiedad medible, que está relacionada con la función μ que sirve para definir χ , (Leibler,

1980, Zubiaga, 2002, Hadjichristidis y col., 2003, Ober y col., 2009). En cada técnica se mide una propiedad diferente, y no todas están relacionadas con μ de la misma manera. Las propiedades coligativas (presión osmótica, o presión de vapor), por ejemplo, están relacionadas con μ directamente ($\mu_1 - \mu_0 = - \Pi V_1$), mientras que las técnicas de dispersión (neutrones, luz, rayos X) están relacionadas con la variación de μ con ϕ . En el Capítulo 4 de esta Tesis se presentarán los resultados obtenidos para la determinación experimental del parámetro de interacción de copolímeros bloque lineales PS-*b*-PDMS.

1.2 Relación Estructura - Propiedades

Desde el punto de vista tecnológico, tienen interés tanto las mezclas miscibles como las inmiscibles. Las mezclas de polímeros son en su mayoría inmiscibles, formándose materiales multifásicos, con pobres propiedades mecánicas. Sin embargo, si en la preparación se ajustan ciertos parámetros experimentales es posible obtener mezclas con excelentes propiedades mecánicas. Así, si se logra dispersar una fase elastomérica en una matriz vítrea de un polímero, en principio frágil, se consigue un considerable aumento de la tenacidad. Estos materiales, llamados plásticos resistentes al impacto representan la mayor aplicación industrial de las mezclas de polímeros, y en algunos casos la demanda de la mezcla en el mercado resulta ser mayor que la de los componentes por separado.

Las propiedades obtenidas al sintetizar copolímeros bloque dependen de los bloques que conforman el material y de la metodología empleada para obtenerlos. Los materiales obtenidos a partir de copolímeros multifase, tales como copolímeros en bloque, segmentados o por injerto, han sido en los últimos años objeto de numerosos estudios en el marco de la química de macromoléculas (Zubiaga, 2002). El creciente interés en dichos copolímeros se basa en la combinación de propiedades, las cuales están directamente relacionadas con la estructura química y la arquitectura macromolecular. Generalmente los segmentos de polímero de diferente composición química son termodinámicamente incompatibles, y tienden a segregarse en fases (Hadjichristidis y col., 2003). Este proceso es usado para diseñar copolímeros donde segmentos o bloques de diferente naturaleza son unidos químicamente en una misma molécula.

Dependiendo de cómo se combinen los diferentes monómeros en el copolímero bloque, del tipo y naturaleza de los segmentos que lo componen, de sus masas molares relativas, y de la fracción volumétrica de cada segmento, los copolímeros resultantes tendrán un

amplio rango de propiedades y aplicaciones específicas. Por otra parte, los copolímeros pueden dar lugar a la formación de estructuras periódicas con propiedades totalmente diferentes a las de sus homopolímeros (Leibler, 1980). En la mayoría de los casos, los copolímeros son diseñados de manera tal de combinar propiedades bien disímiles. Algunos ejemplos son: combinación de bloque hidrofóbicos con hidrofílicos para aplicaciones como espesantes, absorbentes o compatibilizantes para la industria cosmética (Almdal y col., 1996); combinación de monómeros con diferentes permisividades dieléctricas para la preparación de cristales fotónicos con aplicaciones a la industria electrónica y nanotecnología (Goodman, 1985); o combinación de segmentos duros (vítreos o semicristalinos) y segmentos blandos (gomosos) para obtener materiales de alta resistencia al impacto, adhesivos de contacto o aditivos para lubricantes (Goodman, 1985, Hamley, 1998).

1.2.1 Comportamiento térmico

Las propiedades mecánicas de los polímeros están ampliamente relacionadas con los cambios de temperatura. La temperatura de fusión y/o la temperatura de transición vítrea de un polímero pueden determinarse a partir de la variación del volumen específico con la temperatura. La Figura 1.3 es una gráfica de este tipo, en la cual las curvas A y C corresponden a polímeros amorfos y cristalinos respectivamente. En los materiales cristalinos, aparece un cambio de volumen específico a la temperatura de fusión T_m , mientras que los materiales no cristalinos presentan sólo una variación de volumen específico cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea T_g . Por debajo de T_g el material se considera un sólido amorfo mientras que por encima de T_g es un líquido viscoso (Callister, 1995). Los polímeros semicristalinos (curva B) tienen un comportamiento intermedio y presentan tanto una temperatura de fusión como de transición vítrea; T_m y T_g son propiedades características de las fases cristalina y amorfa. Por lo general, T_g es del orden de $2/3 T_m$ en unidades de temperatura absoluta.

La fusión de un polímero semicristalino representa la transformación de un material sólido, con una estructura ordenada, en un líquido viscoso con una estructura al azar. A bajas temperaturas, las vibraciones de los átomos tienen pequeñas amplitudes y son relativamente independientes. Al aumentar la temperatura, las vibraciones incrementan su magnitud y se coordinan hasta tal punto que se producen movimientos de traslación de cadenas, que a elevada temperatura, implica a muchos átomos de la cadena. A la

temperatura de fusión el movimiento de las cadenas tiene tanta energía que es capaz de romper la estructura cristalina y generar una estructura molecular altamente desordenada.

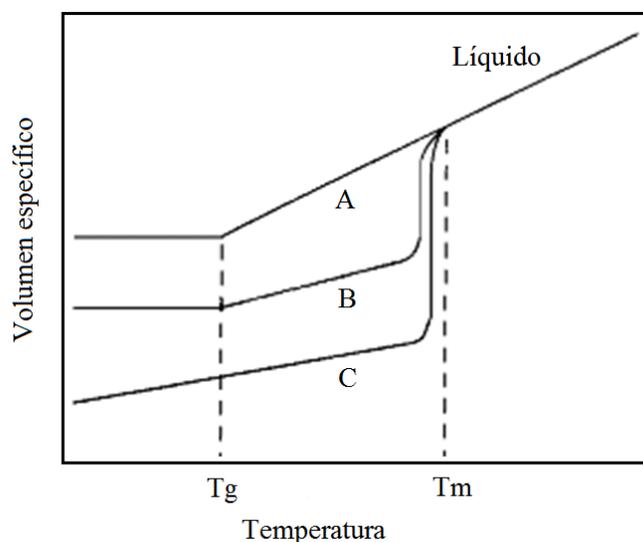


Figura 1.3 Transiciones de fase de diferentes materiales. A: amorfo, B: semicristalino y C totalmente cristalino.

La temperatura de transición vítrea depende de la estructura de los componentes, la cual influye en la capacidad de las cadenas de vibrar y rotar a medida que la temperatura aumenta. Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación es menor a bajas temperaturas y, por tanto, el valor de T_g es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye cuando se les introducen átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular. El entrecruzamiento o reticulación entre cadenas disminuye la movilidad molecular y aumenta la T_g .

1.2.2 Propiedades mecánicas

Los materiales pueden presentar diferentes tipos de comportamiento mecánico (elástico, plástico, viscoelástico) dependiendo de la microestructura del mismo. El comportamiento elástico implica la recuperación de las dimensiones originales en el momento en que se retira la carga aplicada. Por el contrario, el comportamiento plástico ocurre cuando se observa una deformación permanente en el material una vez que cesa el esfuerzo. Otros materiales sometidos a un determinado nivel de carga experimentan flujo viscoso en el cual los átomos, moléculas o partículas que lo componen se trasladan unas en relación con otras disipando energía (sistemas viscoelásticos). Los materiales poliméricos experimentan

comúnmente fenómenos de relajación de tensiones y fluencia (Callister, 1985). En la relajación de tensiones la imposición de una determinada deformación del material requiere de un menor esfuerzo a medida que transcurre el tiempo, mientras que la fluencia hace referencia a una deformación creciente del material con el tiempo de aplicación de una carga constante. Las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos dependerán de la temperatura de ensayo empleada en relación con las temperaturas de transición antes mencionadas. Los ensayos de tracción permiten comparar materiales diferentes mediante su resistencia a la tracción, elongación y módulo elástico.

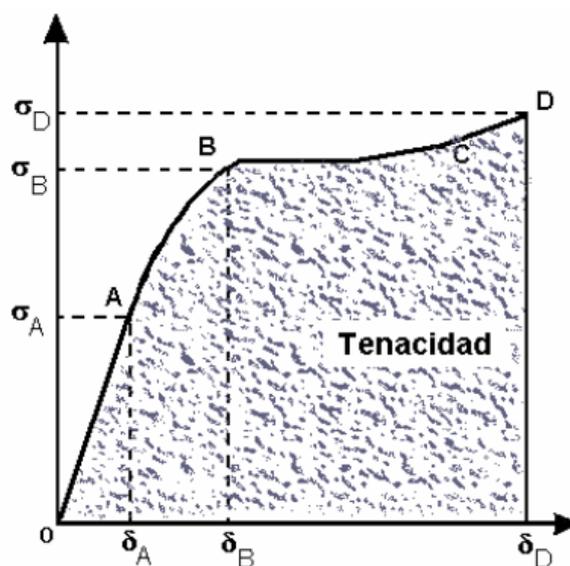


Figura 1.4 Curva esfuerzo versus deformación para materiales semicristalinos.

La curva esfuerzo-deformación (Figura 1.4) se puede dividir en varios tramos. El primer tramo de la curva, OA, es lineal, obteniéndose una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, es decir el material se comporta siguiendo la ley de Hooke. La pendiente OA (σ_A/δ_A) es el módulo de Young o módulo elástico del material. Una vez superado el punto A, punto límite de proporcionalidad, en el tramo AB aún hay elasticidad pero ya no se sigue la ley de Hooke (zona elástica no-lineal). A partir del punto B, la deformación deja de ser elástica por lo que este punto recibe el nombre de límite elástico o punto de fluencia (*yield point*). En este caso, el material ya no se comporta como un sólido elástico sino como un sólido plástico.

En polímeros semicristalinos, se observa la formación de un cuello en la probeta, y curvas con un punto de fluencia. El punto de fluencia en los ensayos de tracción se asocia siempre con un mecanismo de deformación que absorbe energía. En el caso de polímeros semicristalinos, este mecanismo involucra la orientación y destrucción de morfologías

semicristalinas de dimensiones del orden de micrones. Después del punto C, se observa que para seguir deformando el material hay que aplicar un esfuerzo algo mayor, debido a que el material puede experimentar un reordenamiento de su estructura, dando por resultado una acción de refuerzo. Este fenómeno es muy común en polímeros semicristalinos, donde se observa cristalización de la fase amorfa inducida por deformación.

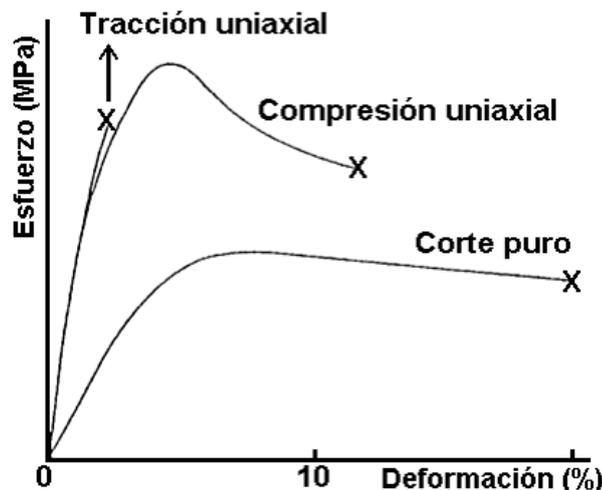


Figura 1.5 Respuesta obtenida en materiales poliméricos frágiles

En la Figura 1.5 se observa la respuesta obtenida en materiales poliméricos frágiles según la modalidad de ensayo. En algunos casos los polímeros se siguen deformando hasta que forman una lámina muy delgada, sin que se produzca una fractura bien definida. Las probetas empleadas para este tipo de ensayos suelen ser de tipo hueso de perro (*dog bone*), cilindros o láminas rectangulares.

1.3 Referencias

- Almdal, K., Mortensen, K., Ryan, A. J., Bates, F. S., *Macromolecules* (1996), 29, 5940-5947.
- Billmeyer Jr., F., *"Ciencia de los Polímeros"*, Segunda Edición, Ed. Reverté (1975), Cap 5, 164-167.
- Callister, W. D., *"Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales"*, Ed. Reverté (1995), Cap 5, 481-485.
- Flory, P. J., *Transactions of the Faraday Society* (1970), 49, 7-29.
- Goodman, I., *"Developments in Block Copolymers-2"*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd. (1985).

Hadjichristidis, N., Pispas, S., Floudas, G. A., “*Block Copolymers. Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*”, Wiley-Interscience, New Jersey (2003).

Hamley, I., “*The Physics of Block Copolymers*”, Oxford University Press, New York (1998).

Leibler, L., *Macromolecules* (1980) 13, 1602-1617.

Ober, C. K., Cheng, S. Z. D., Hammond, P. T., Muthukumar, M., Reichmanis, E., Wooley, K. L., Lodge, T. P., *Macromolecules* (2009), 42, 465-471.

Odian, G., “*Principles of polymerization*”, 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA (2004), Cap 1, 1-24.

Zubiaga, A. H., *Revista Iberoamericana de Polímeros* (2002), 3, 1-15.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS ANIÓNICA DE COPOLÍMEROS

2.1 Síntesis de materiales poliméricos

2.1.1 Generalidades

Las siliconas son polímeros órgano-inorgánicos ampliamente utilizados debido a las excelentes propiedades que presentan, tanto mecánicas como químicas (Hsieh y Quirk, 1996). Sustituyendo los grupos orgánicos unidos al átomo de silicio se pueden obtener materiales con propiedades físicas y químicas de interés (Vega y col., 1999 y 2001, Ressia y col., 2000) y aplicaciones específicas (Förster y col., 2001, Pasquali y col., 2005). Por otra parte es posible sintetizar copolímeros en bloque en base siloxano con otros monómeros, para obtener materiales con propiedades mejoradas.

Si se considera la unión de dos monómeros A (●) y B (○), se pueden obtener diferentes tipos de copolímeros. Cuando los dos monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado, el polímero resultante se denomina copolímero alternante (Figura 2.1):



Figura 2.1 Esquema de un copolímero alternante

En un copolímero al azar, los dos monómeros son insertados aleatoriamente, la conformación final podría ser la mostrada en la Figura 2.2

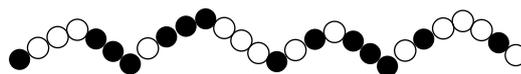


Figura 2.2 Esquema de un copolímero al azar

En un copolímero en bloque, todos los monómeros de un mismo tipo se encuentran agrupados entre sí, al igual que el del otro tipo de monómero. Un copolímero en bloque puede ser imaginado como dos homopolímeros unidos por sus extremos, como se aprecia en la Figura 2.3



Figura 2.3 Esquema de un copolímero bloque

Cuando las cadenas de un polímero formado a partir del monómero B se encuentran injertadas en la cadena polimérica del monómero A, tenemos un copolímero de injerto (Figura 2.4).

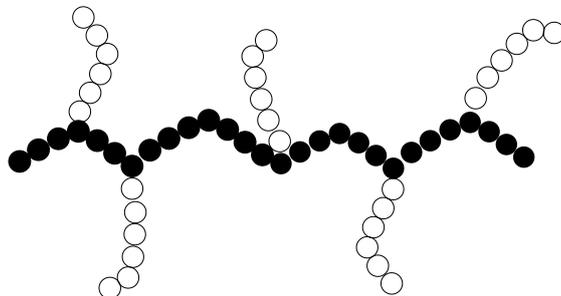


Figura 2.4 Esquema de un copolímero de injerto

Puede encontrarse este tipo de copolímero en el poliestireno de alto impacto (HIPS, *high-impact poly(styrene)*). En este material se obtienen copolímeros de injerto de poli(butadieno) sobre una cadena principal de poli(estireno). El copolímero de injerto generado durante la polimerización del estireno le confiere al material mejores propiedades mecánicas.

2.2 Síntesis aniónica

La polimerización aniónica de ciertos dienos (promovida por metales alcalinos en polvo o finamente divididos) es conocida desde principios del siglo XX, aunque el mecanismo de reacción se explicó posteriormente. En 1930, se estudia la posibilidad de polimerizar etileno a baja presión con compuestos organolíticos. Asimismo Szwarc en 1956, logró explicar de una manera más clara y lógica los mecanismos de la polimerización aniónica (Hsieh y Quirk, 1996). Al mismo tiempo, se desarrolló la polimerización del isopreno con litio para dar un elastómero semejante al caucho natural. Desde entonces, la polimerización aniónica constituye un método para la obtención de polímeros, copolímeros en bloque y de injerto monodispersos (Hsieh y Quirk, 1996). En este tipo de reacciones actúan especies con un marcado carácter básico y nucleofílico. Por ello, los procesos de trans-esterificación y racemización pueden llegar a ser importantes, sobre todo en especies aniónicas cuya esfera de coordinación no está saturada. Este hecho hace que sea difícil de controlar la estereoquímica de la reacción.

En toda polimerización, se debe considerar las reacciones que se llevan a cabo para comprender de una manera más clara cuáles son los procesos que ocurren durante la síntesis. Por tal motivo, se deben considerar las diferentes etapas de la reacción, tales como iniciación, propagación y finalización de forma tal de lograr un control adecuado de las propiedades finales de los polímeros buscados. A continuación, se muestran los diferentes tipos de reacciones que ocurren durante una polimerización aniónica.

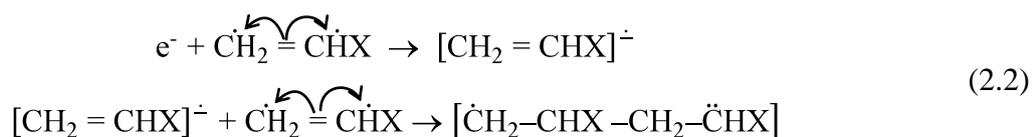
2.2.1 Mecanismo general de reacción

REACCIÓN DE INICIACIÓN

En esta etapa, se considera el ataque directo de una base de Lewis (en la mayoría de los casos, compuestos organolíticos) a un monómero reactivo (estireno, dienos, etc.). El doble enlace del monómero sufre una polarización y la base se adiciona sobre el carbono polarizado positivamente (adición de Michael), produciéndose un carbanion que puede atacar a otra molécula de monómero y continuar la polimerización:



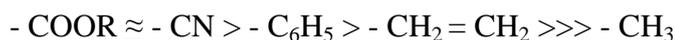
Si en vez de una base, el iniciador es un anión radical, esta especie puede transferir un electrón activo (e^-) al doble enlace del monómero, formándose de esta manera un nuevo anión-radical capaz de iniciar, separada o simultáneamente, la polimerización de otras moléculas de monómero ya sea vía radicalaria o aniónica:



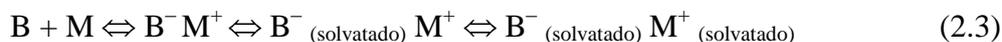
La forma en que las polimerizaciones aniónicas se llevan a cabo mediante los mecanismos de iniciación anteriormente descritos se presentan a continuación.

Iniciación por medio de bases:

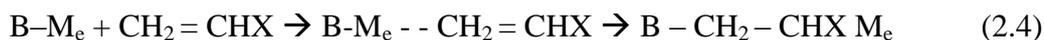
Cuando se emplean bases en el proceso de iniciación debe considerarse la dependencia de la reactividad del monómero con la temperatura, la polaridad del disolvente y la naturaleza del contraión. Los monómeros que contienen grupos electroactivos fuertes compatibilizan con bases débiles. La facilidad de los sustituyentes para estabilizar los carbaniones por afinidad electrónica se establece por orden decreciente como:



Si el mecanismo global empleado es el descrito por la ecuación (2.1), se debe recordar que el compuesto básico (organometálico) o base fuerte puede, según su naturaleza y la del medio, reaccionar de diferentes maneras:



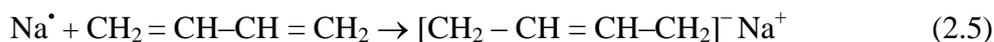
Donde B es la base y M el monómero a polimerizar. Si se toma en cuenta que a cada una de estas formas corresponden reactividades muy diferentes, se tiene una idea del carácter complejo de los fenómenos. En el caso de iniciadores covalentes o muy poco básicos, se puede tener coordinación entre el monómero y el “catión”, con formación de un complejo de coordinación (sobre todo con los metales de los grupos I y II) que activa al monómero por inducción de una carga δ^+ y permite su polimerización:



Entre el mecanismo puramente iónico (2.1) y el mecanismo por coordinación (2.4), existen todos los compuestos intermedios de ionización y de disociación.

Iniciación por transferencia electrónica:

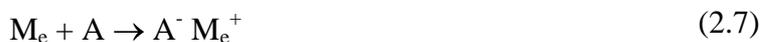
El caso de iniciación por metales alcalinos, por ejemplo la polimerización de butadieno con sodio metálico, corresponde al mecanismo descrito por la ecuación (2.2):



En este caso, se produce la formación de un anión radical (2.5), que generalmente dimeriza y da lugar a la formación de un dianión (2.6), que es la especie activa que continúa la polimerización.

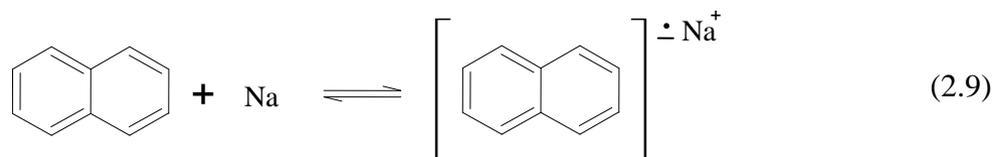
Transferencia por formación de un “intermedio”

El esquema general es el siguiente:

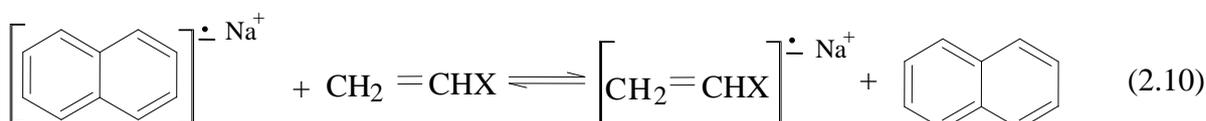




Se emplean frecuentemente como compuestos intermedios de transferencia los productos de adición de los metales alcalinos con hidrocarburos como naftaleno o difenilo. Estos productos, generalmente coloreados, resultan de la captura de un electrón del metal alcalino por el hidrocarburo (2.9).



Estos productos de adición, que son estables en el tiempo aún en elevadas concentraciones, transfieren a su vez un electrón (e^-) impar al monómero según (2.8).



El mecanismo continúa por la dimerización del anión-radical formado para luego continuar la polimerización (2.6). Como la reacción (2.8) está equilibrada, la iniciación será mucho más rápida si la afinidad electrónica del monómero es grande con respecto a la del hidrocarburo.

REACCIONES DE PROPAGACIÓN

Las polimerizaciones aniónicas son muy influenciadas por la naturaleza del enlace carbono-metal alcalino. Las constantes de velocidad dependen, a la vez, del ion metálico asociado y de la naturaleza del disolvente, cuya constante dieléctrica es responsable de la disociación iónica y la polaridad de los fenómenos de solvatación. Es por ello que deben considerarse las siguientes variables:

– *Influencia del contra-ión metálico*

Los enlaces carbono-sodio y, sobre todo, carbono-litio tienen un carácter poco iónico. Son muy sensibles a la constante dieléctrica y a la polaridad del disolvente. Para metales alcalinos más pesados, el enlace carbono-metal es puramente iónico y la influencia del disolvente será menor, siendo el grado de disociación iónica el que determinará velocidad de polimerización.

– *Influencia del disolvente*

De acuerdo al tipo de disolvente usado, se tienen diferentes comportamientos:

a) Hidrocarburos no polares (benceno por ejemplo): la muy débil constante dieléctrica de estos disolventes impide la disociación. Los pares de iones formados con los metales alcalinos ligeros se asocian entre ellos y no se promueve la polimerización.

b) Éteres con constante dieléctrica débil (por ejemplo dioxano): para este tipo de disolventes no hay asociación de pares de iones, y su constante dieléctrica es demasiado débil como para que tenga lugar la disociación en iones libres que permitan promover la polimerización.

c) Disolventes más polares: la velocidad de propagación crece con la polaridad del disolvente. Así, la velocidad de polimerización del estiril-litio es 200 veces mayor en tetrahidrofurano (THF) puro que en una mezcla de benceno-THF conteniendo un 1% de THF. Este aumento de velocidad se debe a una mayor participación de los aniones libres en la polimerización.

d) Fenómeno de solvatación: es posible que se presenten diferencias notables en las velocidades de polimerización para diferentes solventes, aunque el valor de su constante dieléctrica tenga el mismo valor. Es por ello que se debe considerar cierta solvatación específica de los pares iónicos que darían especies separadas del tipo: polímero/disolvente/metal alcalino (Uribe Velasco, 1986).

– *Influencia de la temperatura*

La solvatación de los iones y la disociación iónica aumentan cuando disminuye la temperatura por lo que la polimerización por los pares de iones no solvatados tiene cada vez menor importancia. Por tal motivo, la velocidad de polimerización puede permanecer constante o incluso crecer cuando disminuye la temperatura. Por el contrario, en solventes no polares y con contra-iones alcalino ligeros, las asociaciones de pares de iones de las cadenas en crecimiento disminuyen cuando se incrementa la temperatura.

– *Influencia de la estructura del monómero*

La reactividad de los monómeros depende, esencialmente, de su afinidad electrónica. Los grupos aceptores aumentan la reactividad y los grupos donores la disminuyen.

REACCIONES DE FINALIZACIÓN:

La terminación consiste en la destrucción de un centro activo; generalmente no hay reacción de terminación durante una polimerización aniónica normal, y los polímeros formados quedan activos o “vivos”. Por adición de estireno monómero a una solución de poliestireno “vivo” se observa un aumento de la viscosidad de la solución. Este fenómeno indica que el polímero ya formado inicia la polimerización del segundo agregado de monómero.

2.2.2 Masa molar y distribución de masas molares definidas

A las condiciones generalmente necesarias para la obtención de reacciones reproducibles (trabajar en medio diluido con agitación suficiente y una buena solubilidad del monómero y polímero en el disolvente), hay que agregar algunas condiciones específicas:

- Eliminar las reacciones de terminación: las reacciones de terminación son responsables de los bajos rendimientos y el aumento de la polidispersión de los polímeros obtenidos. Una de las posibles soluciones es trabajar en condiciones de elevada pureza de los reactivos así como una exhaustiva limpieza de los equipos.
- Evitar las reacciones de redistribución: en ciertos casos se debe operar a baja temperatura, ya que las reacciones de redistribución originan un ensanchamiento en la distribución de masas moleculares, como suele ocurrir con los monómeros D_3 y ϵ -CL.
- Tener una relación elevada entre las constantes de iniciación y propagación (k_i/k_p): si la iniciación se completa antes que la propagación, se puede asumir que todos los centros activos tienen la misma probabilidad de encontrar el mismo número de moléculas de monómero.

La masa molar es una de las variables que más afecta las propiedades finales de un polímero, y en el caso de las polimerizaciones aniónicas este parámetro es controlado por la estequiometría y el grado de conversión de la reacción. Para el caso de un iniciador monofuncional, y en condiciones ideales, por cada molécula de iniciador se genera una molécula de polímero (Hadjichristidis y col., 2000, Ciolino, 2005). De esta forma, cuando

se alcanza un 100 % de conversión, la masa molar del polímero obtenido (M) puede calcularse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$M = \frac{\text{gramos de monómero}}{\text{moles de iniciador}} \quad (2.12)$$

En la práctica, se ha demostrado que empleando síntesis aniónica es posible obtener polímeros con masas molares predeterminadas si éstas se encuentran comprendidas entre 10^3 y 10^6 g/mol. Por otra parte, para poder obtener un polímero con una distribución angosta de masas molares, la condición necesaria es que la velocidad de iniciación sea mucho más rápida que la de propagación. Esto asegura el crecimiento simultáneo de todas las cadenas poliméricas.

Como se mencionó anteriormente el mecanismo de polimerización aniónica recién pudo establecerse entre 1952 y 1956 ya en 1940, Paul Flory (al estudiar polimerizaciones de óxido de etileno iniciadas con alcóxidos de sodio, que resultaron ser de naturaleza aniónica) dedujo expresiones matemáticas que predecían con exactitud los valores del grado de polimerización en número y en peso para polímeros monodispersos (Flory, 1940). A partir de las mismas, es posible establecer una relación entre el índice de polidispersión (X_w/X_n) y el grado de polimerización (X_n) del polímero. La ecuación derivada por Flory (posteriormente confirmada al dilucidarse el mecanismo de polimerización aniónica) toma la expresión que se muestra a continuación:

$$\frac{X_w}{X_n} = 1 + \left[\frac{X_n}{(X_n + 1)^2} \right] \cong 1 + \frac{1}{X_n} \quad (2.13)$$

La segunda parte de la ecuación 2.13 (aproximación) es válida para valores de X_n grandes. Por ejemplo, cuando X_n es igual a 100, la ecuación predice un valor de X_w/X_n igual a 1,01, con lo que el polímero resultante para este grado de polimerización es virtualmente monodisperso.

De esta manera, la distribución de masas molares disminuye conforme aumenta la masa molar del polímero. Desde un punto de vista práctico, lo más sencillo y conveniente es obtener polímeros con masas molares elevadas y distribuciones angostas de masas molares, dado que obtener polímeros con baja masa molar y distribución angosta de masas molares

requiere, generalmente, de una mayor rigurosidad en los procedimientos experimentales empleados.

Para finalizar debe tenerse en cuenta que la ecuación 2.13 fue derivada asumiendo tres suposiciones fundamentales:

1. No existen reacciones de transferencia de cadena o finalización durante el crecimiento de las cadenas poliméricas.
2. La velocidad de iniciación es mayor que la de propagación.
3. Todas las moléculas de monómero tienen idéntica probabilidad de reaccionar (mezcla perfecta).

2.3 Síntesis de copolímeros bloque y adición secuencial de monómeros

Una de las mayores aplicaciones de la síntesis aniónica es la obtención de copolímeros bloque mediante adición secuencial de monómeros (Hsieh y Quirk, 1996). La metodología usada en la polimerización viviente, especialmente en la polimerización aniónica, provee una de las mejores metodologías para la obtención de copolímeros de estructura bien definida. En general, el carbanión presente en el extremo final de una cadena podría atacar a otro monómero, y por lo tanto generar la polimerización de éste, siempre y cuando el nuevo carbanión formado sea más estable que el que le dio origen. Los valores de pKa de los ácidos conjugados de los carbaniones proveen una guía útil para conocer su estabilidad y permiten predecir qué monómeros pueden iniciar la polimerización de otros. Por ejemplo para preparar un copolímero de poli(metilmetacrilato) y poli(estireno) es necesario realizar primero la polimerización del estireno ($pK_a \approx 43$) y luego la del metilmetacrilato ($pK_a \approx 30-31$) para formar el segundo bloque. Esto es así debido a que el anión éster enolato formado por el metilmetacrilato no puede iniciar la polimerización del estireno. Aún con estas limitaciones, la polimerización aniónica provee un poderoso método para la obtención de copolímeros bloque con estructura bien definida y con un control adecuado de la masa molar final.

2.3.1 Síntesis aniónica de copolímeros bloque

El mecanismo empleado en la síntesis aniónica de copolímeros bloque implica un cambio en el enfoque del proceso de polimerización donde se eliminan las cinéticas de finalización o transferencia de cadena para realizar el cálculo de la cinética de reacción (Hsieh y Quirk, 1996). Uno de los principales aspectos de este tipo de polimerización

radica en que todas las cadenas retienen el sitio activo cuando el monómero ha sido consumido, por lo cual el agregado de más monómero sólo produce un crecimiento de las cadenas. A partir de estos supuestos se puede calcular la masa molar empleando la ecuación 2.13.

La preparación de copolímeros bloque por adición secuencial de monómeros usando polimerización aniónica, y un iniciador monofuncional es el método más directo para la preparación de copolímeros bien definidos. Por ejemplo en la Figura 2.5 se presenta un esquema del mecanismo correspondiente a la preparación de un importante tipo de copolímero tribloque como el poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno). El objetivo de cada etapa consiste en la preparación de segmentos o bloques con tamaño predecible, de masa molar conocida y con una estrecha distribución de masas molares sin la presencia de reacciones de transferencia o terminación de cadena en el proceso de síntesis.

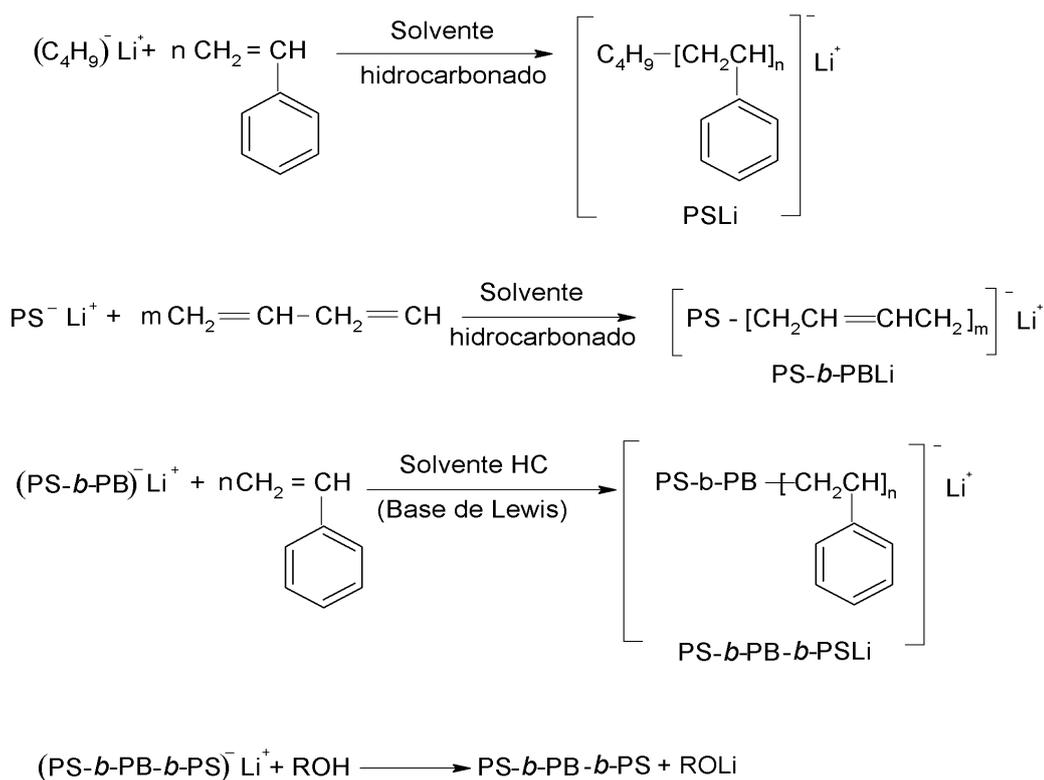


Figura 2.5 Esquema de polimerización de un copolímero bloque

2.3.2 Criterios a considerar cuando se trabaja en polimerización aniónica viviente

Al momento de realizar experimentalmente la síntesis aniónica se deben tener en cuenta los siguientes criterios (Hsieh y Quirk, 1996):

- i. Una vez iniciada la reacción, la polimerización continúa hasta que se ha consumido totalmente el monómero, y si se continúa agregando monómero, la polimerización continúa.
- ii. La masa molar promedio M_n (o el grado de polimerización X_n) es una función lineal de la conversión.
- iii. El número de moléculas de polímero (y centros activos) es constante e independiente de la conversión, pero presenta cierta sensibilidad a las reacciones de transferencia. Es por ello que debe tenerse un control preciso de los procesos de purificación de solvente, reactivos y monómeros.
- iv. La masa molar puede controlarse con la estequiometría de la reacción. El valor medio de la masa molar es una función del grado de polimerización o conversión del monómero, el valor de la masa molar depende de la cantidad de iniciador usada y de que todo el monómero incorporado haya sido consumido. Por ello, la presencia de impurezas modifican el valor final de la masa molar calculada teóricamente.
- v. Cuando se obtienen masas molares estrechas debe recordarse que el crecimiento de la cadena de polímero procede exclusivamente de la adición de monómeros que se agregarán a la cadena a través del extremo activo. Cada extremo terminal podrá interactuar con una molécula, condición indispensable para hablar de polimerización. Todos los centros activos formados al inicio de la reacción deben estar presentes hasta la finalización, no deben producirse reacciones de transferencia de cadena y el proceso de propagación debe ser irreversible.
- vi. Los copolímeros en bloque pueden prepararse por adición secuencial de monómeros, siguiendo el primer criterio (i).
- vii. Se pueden sintetizar polímeros con grupos funcionales terminales (polímeros telequélidos) con rendimientos cuantitativos.
- viii. Se considera que la cinética de polimerización es de pseudo primer orden por lo que la concentración de las especies que propagan se considera constante.

2.3.3 Reacciones de finalización

El éxito en la obtención de polímeros con baja polidispersión radica en la ausencia de reacciones de transferencia y de terminación. No obstante, es necesario conocerlas para poder controlar el proceso de una manera más clara.

Las polimerizaciones aniónicas pueden ser finalizadas ya sea por el agregado de agentes de finalización en forma deliberada, o por efecto de compuestos ajenos al sistema. En el primero de los casos, las cadenas “vivientes” reaccionan con compuestos específicos elegidos de antemano, mientras que en el segundo, la presencia de trazas de humedad, impurezas o reacciones inespecíficas provocan su “muerte” (Wenger, 1962, Priddy y Pirc, 1989).

Muchas polimerizaciones vivientes se finalizan mediante el agregado de agentes protonantes, entre los que se destacan los alcoholes alifáticos de cadena corta. Entre los más usados se encuentra el metanol, etanol e *iso*-propanol. Los productos de esta reacción son el alcóxido del metal alcalino utilizado como agente de iniciación y, en el caso de las polimerizaciones vinílicas o de dienos, polímeros con extremos de cadena completamente saturados.

Entre los diferentes procesos que pueden producir la finalización de las cadenas se encuentran las reacciones de transferencia debidas a la presencia de agentes que inhiben la reacción, y que inducen la obtención de polímeros con propiedades específicas (Hsieh y Quirk, 1996). Por ejemplo, para obtener polímeros aniónicos de baja masa molar, en vez de utilizar altas concentraciones de iniciador es preferible utilizar un agente de transferencia de cadena. Mediante el empleo de este compuesto, se logra economizar el compuesto organometálico, que en general es costoso y difícil de manejar.

Otro de los procesos que suelen generar la finalización de las cadenas en crecimiento es la finalización por impurezas. Es por esta razón que la síntesis aniónica debe realizarse en equipos que involucran alto vacío o en atmósfera de gases inertes como helio o argón (Hsieh y Quirk, 1996).

La experiencia en este tipo de procesos ha demostrado que es necesaria una pureza extrema no sólo de los reactivos y solventes usados sino también una limpieza exhaustiva del material experimental empleado, dado que la presencia de trazas de contaminantes ajenos al sistema afectan notoriamente el curso y resultado de la reacción. En la práctica, las impurezas ajenas a los reactivos que más afectan las polimerizaciones son el oxígeno presente en el aire, el vapor de agua y el dióxido de carbono. La reacción entre los carbaniones generados y estos compuestos es muy rápida, y la consecuencia inmediata es la destrucción de los primeros. Algunas de las técnicas más comunes para minimizar la

presencia de impurezas en el sistema son el purgado o enjuague con soluciones diluidas de iniciador, y el flameo con llama con una evacuación simultánea del reactor de polimerización (Richards y Thomason, 1982, Storey y Nelson, 1997, Ciolino, 2005).

2.4 Referencias

- Ciolino, A. E., “Síntesis y Caracterización de Copolímeros Modelo”, *Tesis Doctoral en Química*, Universidad Nacional del Sur (2005).
- Flory, P. J., *Journal American Chemical Society* (1940), 62, 1561-1565.
- Förster, S., Berton, B., Hentze, H. P., Krämer, E., Antonietti, M., Lindner, P., *Macromolecules* (2001), 34, 4610-4623.
- Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., Pitsikalis, M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2000), 38, 3120-3122.
- Hsieh, H., Quirk, R., “*Anionic polymerization, Principles and practical applications*”, Marcel Dekker Inc, New York (1996), Cap 4, 72-191, Cap 8, 182-196.
- Oulad Hammouch, S., Beinert, G., Zilliox, J., Herz, J., *Polymer* (1995), 36, 421-426.
- Pasquali, R. C., Chiappetta, C. D., Bregni, C., *Acta Farmacéutica Bonaerense* (2005), 24, 610-618.
- Priddy, D., Pirc, M., *Journal Applied Polymer Science* (1989), 37, 393-402.
- Ressia J. A., Villar M. A., Vallés E. M., *Polymer* (2000), 41, 6885-6894.
- Richards, R. W., Thomason, J. L., *Polymer* (1982), 23, 1988-1989.
- Storey, R.F., Nelson, M. E., *Journal Applied Polymer Science* (1997), 66, 151-169.
- Uribe Velasco, M., “*Los polímeros: síntesis y caracterización*”, Editorial Limusa, México (1986), Cap. 2, 33-45.
- Vega, D. A., Sebastian, J., Loo, L., *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics* (2001), 38, 2183-2197.

Vega, D. A., "Propiedades viscoelásticas de polímeros. Estudio teórico-experimental de redes con cadenas pendientes", *Tesis Doctoral en Ciencia y Tecnología de Materiales*, Universidad Nacional del Sur (1999).

Vega, D. A., Villar, M. A, Alessandrini, J. L., Vallés, E. M., *Journal Polymer Science Part B: Polymer Physics* (1999), 37, 1121-1130.

Wenger, F., *Journal Polymer Science* (1962), 60, 99-111.

CAPÍTULO 3

SÍNTESIS ANIÓNICA DE
POLI(DIMETILSILOXANO), PDMS

3.1 Introducción

La síntesis convencional de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) se realiza empleando órganodichlorosilanos y reacciones de hidrólisis y condensación, produciéndose polímeros cíclicos y lineales (Anderson y Smith, 1974, Lötters y col., 1997). El empleo de esta metodología de síntesis proporciona un pobre control de la masa molar de los productos resultantes, obteniéndose polímeros que no pueden ser utilizados para algunas aplicaciones particulares donde se requiere una baja polidispersión. Por lo tanto, para tener un mejor control de los parámetros moleculares del PDMS resultante, la estrategia sintética anteriormente mencionada fue gradualmente reemplazada por la polimerización por apertura de anillo de los correspondientes siloxanos cíclicos (ROPS). En la polimerización por apertura de anillo, se obtiene un polímero lineal a partir de un monómero cíclico mediante la escisión de los enlaces Si-O-Si en el anillo de monómero y el posterior reordenamiento de este enlace en la cadena del polímero (Chojnowski y col, 2008). En contraste con las reacciones de condensación de órganodichlorosilanos, mediante esta técnica se logran cadenas lineales de masas molares controladas debido a que la concentración de los grupos terminales reactivos se mantiene baja durante el transcurso de la reacción de polimerización. De acuerdo con el carácter aniónico o catiónico de sus intermediarios reactivos, la ROPS puede clasificarse como AROP (polimerización aniónica por apertura de anillo) o CROP (polimerización catiónica por apertura de anillo), respectivamente. Alternativamente, la ROPS presenta controles termodinámicos o cinéticos, alcanzándose estados de equilibrio en los que coexisten cadenas abiertas y cíclicas. Sin embargo, mediante el control cinético de la ROPS, es posible sintetizar homólogos de cadena abierta cuando se eligen monómeros cíclicos de siloxano.

La AROP de PDMS con control cinético se basa exclusivamente en la polimerización aniónica del hexametil(ciclotrisiloxano) (D_3). Empleando polimerización aniónica y técnicas en alto vacío es posible sintetizar y manipular la arquitectura de la macromolécula buscada (Szwarc, y col., 1956, Morton, 1983, Hsieh y Quirk, 1996, Szwarc, 1998, Matyjaszewski y col., 2006, Baskaran y col., 2007), obteniéndose polímeros con baja polidispersión y estructuras macromoleculares “*hechas a medida*”. En el caso específico de la AROP de siloxanos cíclicos, el método se basa en la extensión de cadena a partir de la reacción entre el monómero y un iniciador específico (por lo general, organolíticos o compuestos afines). Este iniciador favorece la apertura del anillo para formar cadenas

cortas de iones silanolato ($RR'SiO^-X^+$, en donde X^+ es el contraión del iniciador), capaces de atacar nuevas moléculas del monómero cíclico y promover la reacción de polimerización (Fessler y col., 1972, Villar y col., 1992, Turner, 2001, Elkins y col., 2004, Saxena y col., 2007).

La síntesis controlada de D_3 mediante AROP ha representado un desafío entre la comunidad química durante más de 40 años. En 1969, los trabajos de Frye y col. demostraron que la polimerización de D_3 iniciada por compuestos organolíticos sólo era posible si estaban presentes en el medio de reacción solventes polares (Frye, y col., 1969). Teniendo en cuenta este hecho, uno de los primeros trabajos sobre el control de AROP para la síntesis de D_3 usando *sec*-Butil litio ($sec-Bu^-Li^+$) como iniciador fue reportado por Zilliox y col. (1975), quienes sintetizaron PDMS homopolímero y copolímeros de este copolímero.

3.2 Síntesis de Iniciadores

El empleo de iniciadores adecuados juega un papel fundamental a la hora de obtener macromoléculas con estructura y propiedades homogéneas. La síntesis aniónica constituye un método eficaz para obtener este tipo de polímeros. Los aniones radicales formados por metales alcalinos y compuestos aromáticos constituyen el primer grupo de iniciadores empleado en las técnicas de polimerización aniónica clásica. Los trabajos pioneros de Szwarc y col. (1956) dan cuenta de la eficiencia de estos compuestos como iniciadores para la síntesis de homo y copolímeros con estructura controlada (polímeros modelo). Sin embargo, rápidamente fueron reemplazados por alquilos de litio, fundamentalmente debido a la elevada solubilidad de éstos en solventes orgánicos no polares (Hsieh y Quirk, 1996).

En esta Tesis se sintetizó un iniciador monofuncional ($sec-Bu^-Li^+$) para obtener copolímeros dibloque en base poli(dimetilsiloxano) (PDMS), y un iniciador difuncional (dilítio/naftaleno) para la síntesis de copolímeros tribloque. Asimismo, se emplearon diferentes éteres para lograr un mayor rendimiento en la síntesis del iniciador difuncional.

3.2.1 Síntesis del iniciador monofuncional *sec*-butil litio ($sec-Bu^-Li^+$)

El iniciador monofuncional (2-litio butano, $sec-Bu^-Li^+$) se sintetizó en vacío, empleando cloruro de *sec*-butilo (Fluka) y litio metálico (Sigma Aldrich). Detalles de la reacción pueden encontrarse en la literatura, (Kofron y col., 1976, Tang y col., 1999, Melero y col., 2009). La síntesis se llevó a cabo en un reactor principal, provisto de una rama lateral con

ampollas de vidrio calibradas que posteriormente se emplearon para fraccionar el iniciador obtenido. Además, el reactor está equipado con una sección de purga utilizada para su limpieza. Un esquema del equipo se muestra en las Figuras 3.1 y 3.2.

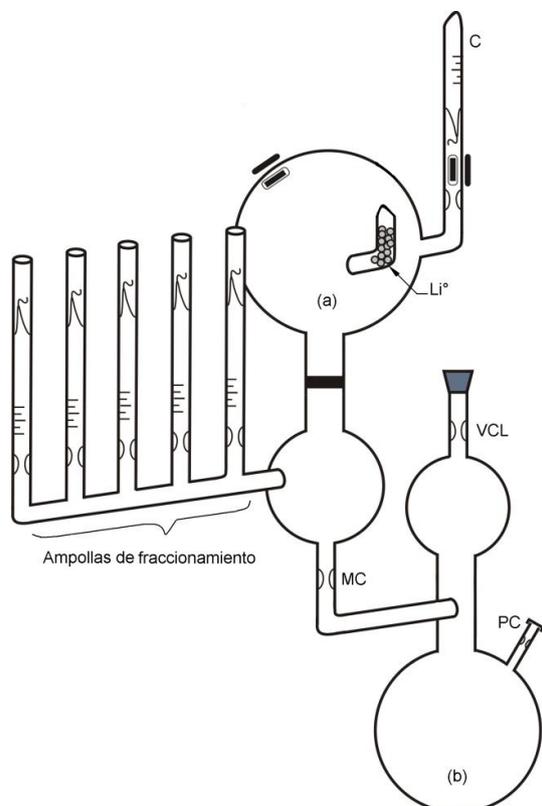


Figura 3.1. Esquema del reactor empleado para la síntesis del *sec*-butil litio. **Referencias:** C: cloruro de *sec*-butilo; Li°: litio metálico (a): reactor de síntesis; (b): sección de purga; VCL: conexión a la línea de vacío; MC: constricción media; PC: constricción de purga.



Figura 3.2. Reactor de síntesis del iniciador *sec*-ButilLitio.

Para llevar a cabo la síntesis, es necesaria una adecuada limpieza del reactor de modo de minimizar la presencia de impurezas. Para ello, el equipo se conectó a la línea de vacío y se verificó la ausencia de poros o roturas en el vidrio, empleando un generador de alto voltaje (Tesla). Posteriormente, se introdujo a través del séptum de la sección de purga (PC) aproximadamente 5 mL de solución de *n*-Bu⁻Li⁺ comercial (Sigma-Aldrich). A continuación, se destiló el volumen adecuado de solvente para llevar a cabo la reacción, y se desgasificó durante 20 minutos, para luego separar el equipo de la línea de vacío por sellado del vidrio cortando por la constricción correspondiente (VCL). El equipo se colocó en un baño de agua para descongelar el *n*-Bu⁻Li⁺ comercial disuelto en el solvente

destilado, y con movimientos manuales, se enjuagó cada sector del reactor con esta solución a fin de eliminar las eventuales impurezas presentes. El procedimiento culminó colocando el equipo en posición vertical (Figura 3.2), para la limpieza de las constricciones de las ampollas de fraccionamiento y del balón de reacción, mediante la condensación de solvente fresco empleando paños exteriores embebidos en nitrógeno líquido. Concluida esta operación, se destiló el solvente (ciclohexano) contenido en la sección de purga (b) hacia el reactor (a). Esta operación se llevó a cabo colocando la sección de purga (b) en un baño de agua caliente, y el reactor en un baño de agua/hielo y sal, que permitió el pasaje del solvente a través del filtro de vidrio sinterizado. Finalizado el proceso de destilación, se separó la purga del reactor por la constricción correspondiente (MC), con la ayuda del soplete.

La síntesis se inició rompiendo el sello que comunica la ampolla de cloruro de *sec*-butilo, con ayuda de un imán externo. La reacción se inició cuando este reactivo entra en contacto con el litio metálico contenido en el reactor (que se encuentra en una proporción de 7 a 10 veces en exceso molar respecto del cloruro de alquilo). Inicialmente, la reacción transcurrió por espacio de 4 h a 0 °C, bajo agitación continua; y por 18 horas a temperatura ambiente. El producto de reacción se filtró a través del vidrio sinterizado, y se distribuyó en cada una de las ampollas secundarias previamente calibradas. Estas ampollas fueron posteriormente separadas para obtener diferentes volúmenes de iniciador, que luego se utilizaron para la síntesis de homo y copolímeros.

3.2.2 Síntesis del iniciador difuncional dilitio-naftaleno

La síntesis de este iniciador se realizó a partir de naftaleno sólido (Sigma Aldrich) y litio metálico (Sigma Aldrich). Las etapas previas al inicio de la reacción son similares a las descritas anteriormente para la síntesis de *sec*-BuLi⁺. Un esquema del reactor de síntesis se muestra en las Figuras 3.3 y 3.4. En todas las síntesis se empleó benceno como solvente de reacción. En el caso del iniciador indicado como A* en la Tabla 3.1, al solvente se le agregó un porcentaje menor al 10 % en volumen de THF para evaluar la influencia de un agente polar en el medio de reacción.

Para iniciar la reacción de síntesis, se rompió el sello de la ampolla de naftaleno, de manera que el sólido pudo disolverse en el solvente contenido en el balón de reacción (a). Se ensayaron diferentes relaciones molares de litio metálico y naftaleno ([Li]:[Naftaleno]), y la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente con agitación vigorosa. El producto

obtenido fue filtrado desde el reactor de síntesis y colectado en la ampolla correspondiente (c), que posteriormente se separó del equipo para su fraccionamiento. Para cada relación [Li]:[Naftaleno] estudiada, se realizaron reacciones de polimerización de cantidades exactas de estireno, que permitieron calcular la concentración de iniciador obtenido a partir de los valores de masas molares determinados por Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC).

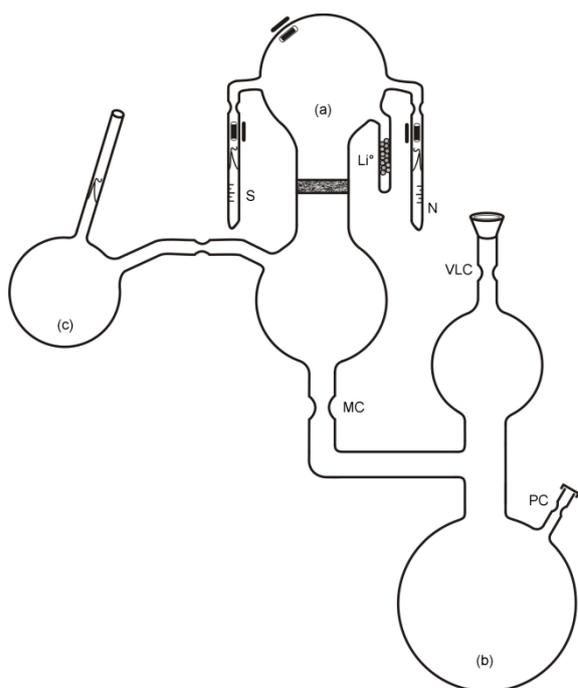


Figura 3.3. Esquema del reactor de síntesis del iniciador dilítio-naftaleno. **Referencias:**

N: naftaleno, Li^o: litio metálico, S: tetrahidrofurano, (a): reactor de síntesis; (b): sección de purga, (c): balón colector, VLC: conexión a la línea de vacío, MC: constricción media, PC: constricción de purga



Figura 3.4. Reactor de síntesis del iniciador dilítio-naftaleno

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos para tres relaciones [Li]:[Naftaleno] diferentes, y en la Figura 3.5 se muestran los cromatogramas SEC de los PS sintetizados.

Todas las relaciones [Li]:[Naftaleno] permitieron obtener iniciadores de polimerización efectivos, observándose una mayor concentración cuando aumenta la cantidad de litio metálico agregada. Sin embargo, si se emplea una relación molar de 4:1 pero se agrega un agente polar al medio de reacción, la concentración del iniciador obtenido aumenta

drásticamente (iniciador A*, Tabla 3.1). El agregado del agente polar hace más reactivo al sistema, presumiblemente porque facilitaría la disolución y posterior activación del litio metálico disperso. En base a este resultado, se realizó un estudio empleando éteres de distinta naturaleza química para evaluar qué efecto producen en la síntesis del iniciador difuncional deseado. Se estudiaron tres éteres: dietiléter (DEE, alifático), metilfeniléter (Anisol, aromático-alifático) y tetrahidrofurano (THF, alicíclico).

Tabla 3.1. PS homopolímero sintetizado

Iniciador	Naftaleno (mmol)	[Li]:[Naftaleno]	Mn (g/mol)	Mw/Mn	Concentración de iniciador ^{a)} (mol/mL)
A*	7,8	4:1	3.000	1,08	$3,65 \cdot 10^{-4}$
B	0,5	4:1	1.500.000	1,11	$7,09 \cdot 10^{-7}$
C	0,8	40:1	430.000	1,05	$2,55 \cdot 10^{-6}$
D	1,2	400:1	95.000	1,04	$1,14 \cdot 10^{-5}$

* Benceno y THF en relación (90:10 v/v)

^{a)} Concentración determinada a partir de los valores de masa molar (M_n) obtenidos por SEC y de las cantidades relativas de iniciador y estireno monómero inicialmente agregado.

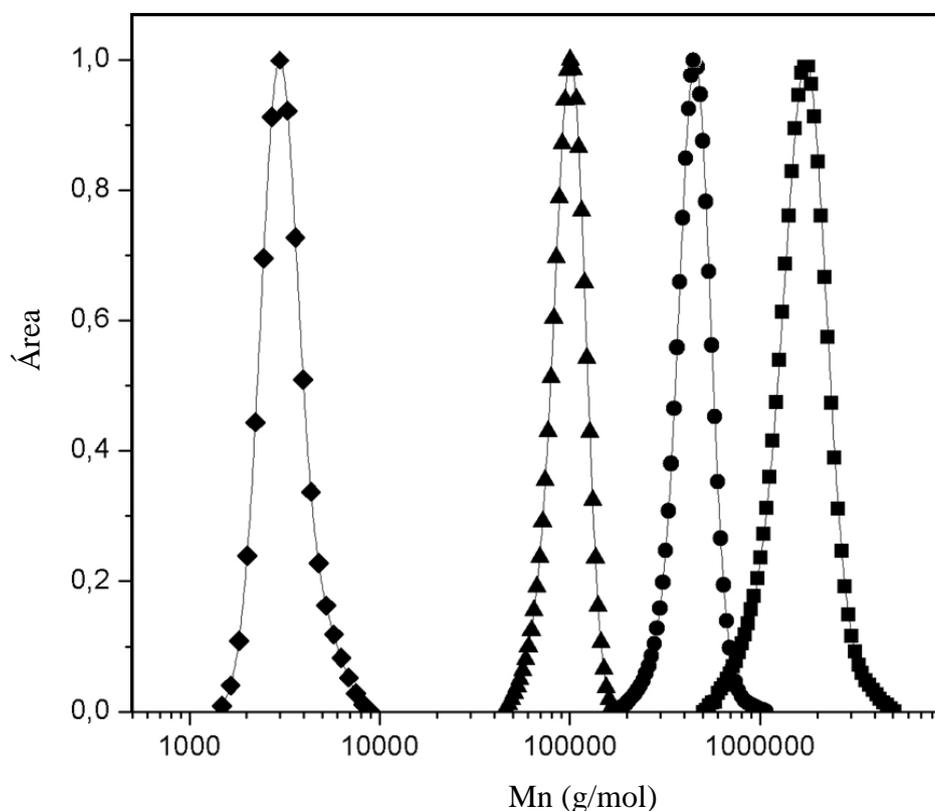


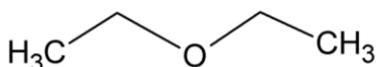
Figura 3.5. Cromatogramas correspondientes a los PS homopolímeros sintetizados empleando el iniciador difuncional. Símbolos: (◆) A*, (■) B, (●) C y (▲) D (Tabla 3.1).

3.2.3 Síntesis de poli(estireno) empleando iniciadores obtenidos en presencia de diferentes éteres

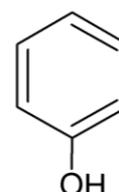
Se realizaron polimerizaciones de estireno monómero para cada uno de los iniciadores obtenidos, empleando iguales volúmenes de iniciador, éter, agente de solvatación y estireno monómero. En todas las reacciones se empleó benceno como medio de reacción y una proporción menor al 10 % en volumen de éter, a continuación se muestran los éteres empleados en las reacciones.



Tetrahidrofurano (THF)



Dietiléter (DEE)



Metil fenil éter (Anisol)

Los PS obtenidos se caracterizaron mediante SEC para determinar la distribución de masas molares y sus masas molares promedio. En la Tabla 3.2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3.2. Condiciones de reacción y características del PS obtenido con diferentes éteres en el medio de reacción

Iniciador	Agente de solvatación	[Li]:[Naftaleno]	$M_n^{a)}$ (g/mol)	$M_w/M_n^{a)}$	Concentración de iniciador ^{b)} (mol/mL)
A*	THF	4:1	3.000	1,08	$3,65 \cdot 10^{-4}$
E	DEE	4:1	400.000	1,02	$2,09 \cdot 10^{-6}$
F	Anisol	4:1	360.000	1,04	$2,46 \cdot 10^{-6}$
G	--	4:1	840.000	1,04	$1,04 \cdot 10^{-6}$

^{a)} Masa molar promedio en número (M_n) y polidispersión (M_w/M_n) determinadas por SEC

^{b)} Concentración de iniciador determinada a partir de los valores de masa molar (M_n) obtenidos por SEC y de las cantidades relativas de iniciador y estireno monómero inicialmente agregado.

Los resultados muestran una estrecha relación de masas molares (M_w/M_n) para todos los PS sintetizados; asimismo, se observa que se lograron masas molares menores cuando se empleó THF como agente de solvatación. Esto indica que la naturaleza del éter empleado influye en el mecanismo de reacción y en la solubilidad del iniciador. En el caso de los éteres alifático y alifático-aromático, la concentración final de iniciador obtenido es del mismo orden de magnitud que la que se obtiene en ausencia de estos agentes en el medio

de reacción. Este resultado puede explicarse si se tiene en cuenta la naturaleza química del agente polar agregado. En el caso del DEE, es probable que la afinidad entre éste y el solvente de reacción sea mayor que la que existe entre DEE y el litio, por lo que la dispersión del metal en el medio no se encuentra favorecida. En el caso del anisol, es probable que el grupo fenilo voluminoso impida la coordinación entre el metal y el oxígeno, por lo que la dispersión y reactividad del metal no se ven afectadas. Por otra parte, la presencia del grupo fenilo podría aumentar las interacciones entre el éter y el solvente (benceno), efecto que también explicaría la escasa reactividad del litio metálico en el sistema. Sin embargo, al emplear THF, la concentración final del iniciador resultante aumenta significativamente respecto de la síntesis en su ausencia. Este resultado estaría indicando que el THF aumenta la reactividad del litio metálico porque a diferencia del DEE existe una mejor coordinación con el metal en suspensión, probablemente porque el átomo de oxígeno puede interactuar más efectivamente. En efecto, la escasa tensión anular del anillo favorecería las interacciones éter/metal, dado que no existen grupos voluminosos directamente unidos al átomo de oxígeno que lo impidan (como en el caso del anisol). A partir de estos resultados preliminares, se eligió THF como agente de solvatación y se ensayaron síntesis de iniciadores modificando el porcentaje de THF inicial para determinar el contenido óptimo a incorporar.

De acuerdo a lo reportado en la bibliografía (Smid, 1965), cuando se hace reaccionar litio y naftaleno en presencia de THF se observa, inicialmente, la formación de una solución de color verde, que mediante agitación vigorosa vira a púrpura o morado intenso. La solución de color verde corresponde a la formación del monoanión de naftaleno (anión radical) mientras que la solución de color púrpura indica la presencia del dianión. Este hecho se observó en todas las experiencias estudiadas, independientemente de la cantidad de THF presente en el medio de reacción.

Se ensayaron diferentes relaciones molares de THF/Benceno, y los iniciadores así sintetizados se evaluaron polimerizando estireno. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.6. Para porcentajes en volumen de THF mayores al 10 %, el iniciador formado produce PS cuyos cromatogramas SEC presentan dos picos bien definidos. Este hecho indicaría la presencia de dos especies activas en el iniciador, que podrían ser asignadas a la mezcla en equilibrio del anión radical y el dianión. Sin embargo, cuando el porcentaje de THF es menor al 10 % v/v es posible observar un único pico en el cromatograma, lo que indicaría una única especie activa (probablemente, el dianión, ya que la solución resultante

presenta un color morado intenso). Aunque no se tiene una explicación clara para estos resultados, es evidente que la relación $[Li]:[THF]$ influye directamente en la estabilidad y formación de la especie activa. Factores tales como coordinación y efectos de concentración en los equilibrios anión radical/dianión podrían dar una explicación preliminar para estos resultados, ya que la literatura reporta cambios importantes en las constantes de equilibrio de las especies (mono y dianion) cuando se modifica la cantidad de THF incorporada al medio de reacción (Garst y col., 1962, 1964, 1965 y 1975, Pacifici y col., 1965, Pola y col., 1965, Levin y col., 1970, Lundgren y col., 1975, Slates y col., 1976).

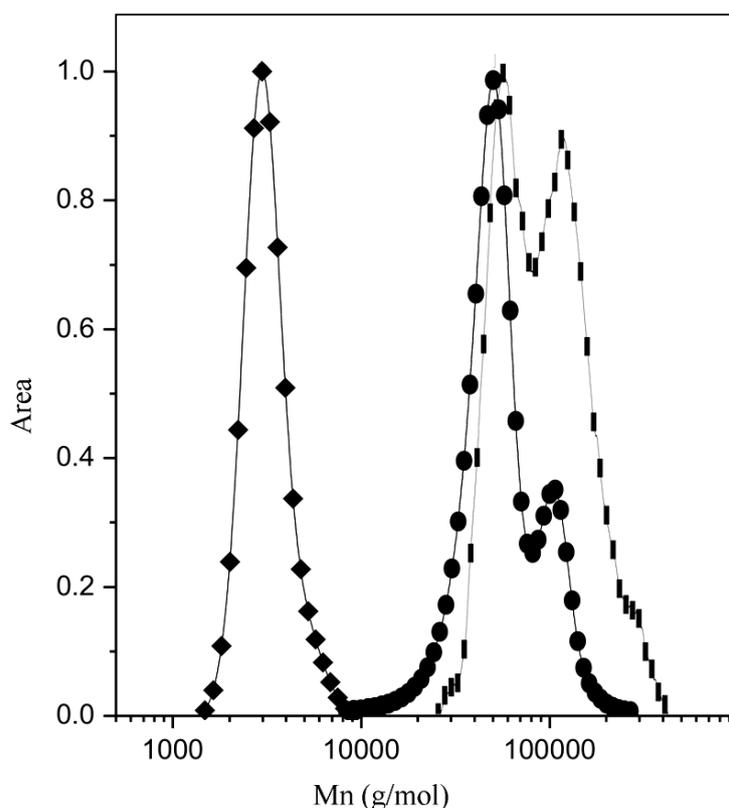


Figura 3.6. Cromatogramas correspondientes a los PS homopolímeros sintetizados empleando el iniciador difuncional. Símbolos: (◆) < 10 % v/v THF, $M_n = 3.000$ g/mol, (●) 100 % THF, $M_n = 52.100$ g/mol y (■) > 10 % v/v THF, $M_n = 90.100$ g/mol

3.3 Síntesis aniónica de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) modelo

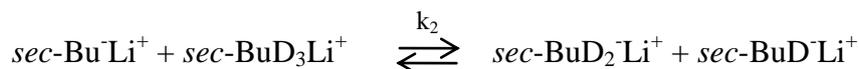
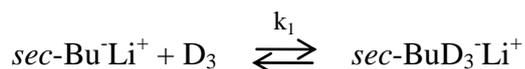
El primer intento en estudiar e interpretar la cinética controlada de D_3 empleando AROP y $sec\text{-BuLi}^+$ como iniciador fue realizado por Oulad Hammouch y col. (1995). En ese trabajo se encontró que las condiciones óptimas para obtener homopolímeros de PDMS monodispersos eran 3 horas de reacción a $30\text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, es necesario aclarar que sólo

se exploró un estrecho rango de masas molares que van desde 4.000 a 38.000 g/mol. Posteriormente Bellas y col. (2000) reportaron la polimerización aniónica controlada de D_3 empleando sec-BuLi^+ como iniciador para preparar homopolímeros y copolímeros bloque de PDMS empleando isopreno y estireno como comonómeros. En ese trabajo se propone que el AROP de D_3 puede lograrse mediante una metodología de dos etapas. En la primera etapa, la polimerización de D_3 fue promovida por adición de un solvente polar (tetrahidrofurano, THF) a temperatura ambiente durante 4 h; y en la segunda etapa, la reacción se continuaba a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 días para controlar la homogeneidad estructural con altas conversiones, evitando las reacciones de redistribución características del proceso. Según los resultados obtenidos, se sintetizaron homopolímeros de PDMS monodispersos con $M_w/M_n \leq 1,1$. La metodología propuesta por Bellas y col. también se empleó en trabajos posteriores para obtener otros copolímeros bloque modelo basados en PDMS (Ciolino y col., 2006 y 2007, Ciolino, 2008). No obstante, es importante aclarar que los bloques de PDMS sintetizados siguiendo esta metodología presentan valores bajos de masas molares, menores a 20.000 g/mol; y que según los resultados obtenidos por Oulad Hammouch y col. (1995) el tiempo de reacción empleado es más que suficiente como para promover altos niveles de conversión y homogeneidad estructural a temperatura ambiente.

Además de los esfuerzos mencionados, la mayor parte de las conclusiones relativas a la AROP de D_3 se deben al grupo liderado por Chojnowski. Este grupo estudió la síntesis controlada de copolímeros en bloque y de estructuras macromoleculares complejas en base siloxano empleando diferentes monómeros cíclicos (Mazurek y col., 1978, Zavin y col., 1985, Chojnowski y col., 1994, 1995, 2002, 2003 y 2008, Rozga-Wijas y col., 1996, Cypryk y col., 2000, Kurjata y col., 2003). De la lectura de estos trabajos es posible concluir que todas las polimerizaciones se llevaron a cabo empleando atmósfera inerte (argón); que los polímeros obtenidos presentaron masas molares comprendidas entre 6.000 y 300.000 g/mol y que los valores de M_w/M_n en varios casos resultaron ser superiores a 1,1.

3.3.1 Mecanismo de Iniciación en la Polimerización de D_3 monómero

Según el trabajo reportado por Zundel y col. (1998) cuando el D_3 monómero reacciona con sec-BuLi^+ en un medio apolar, es necesario considerar diferentes equilibrios de alquilación. Los equilibrios de alquilación propuestos se muestran a continuación (Frye y col., 1969, Zundel y col., 1998):



En los equilibrios anteriores, k_1 , k_2 y k_3 son las correspondientes constantes cinéticas ($k_1 \ll k_2$ ó k_3). Estas reacciones de alquilación ocurren relativamente rápido y de manera exotérmica a temperatura ambiente. Dado que en el medio de reacción la concentración del monómero D_3 es mucho mayor a la del iniciador ($\text{sec-Bu}^-\text{Li}^+$), al cabo de 20 horas de reacción todos los equilibrios se desplazan hacia la formación del aducto $\text{sec-BuD}^-\text{Li}^+$ ($\text{sec-Bu}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}^-\text{Li}^+$) (Zundel y col., 1998, Bellas y col., 2000, Ciolino, 2006, Ciolino y col., 2007). Este aducto es el que finalmente inicia la polimerización del D_3 remanente en la segunda etapa, cuando se agrega al medio un agente polar de solvatación. Aunque existen muchos agentes polares estudiados, el más empleado es el THF; éste promueve la ruptura de los agregados de alquil litio, que en solventes no polares presentan estados de agregación variables (entre 2 y 6) dependiendo de su naturaleza y de las condiciones de reacción (Hsieh y Quirk, 1996).

Teniendo en cuenta los aspectos mencionados anteriormente, en la primera parte de esta Tesis se propuso como objetivo encontrar condiciones de reacción adecuadas para la síntesis de PDMS con masas molares definidas y con baja polisispersidad. Hasta la fecha, la síntesis de homo y copolímeros basados en dimetilsiloxano con estructura controlada se ha limitado a materiales con masas molares bajas, y no existe un criterio unificado en cuanto a las mejores condiciones de reacción que permitan obtenerlos con altos niveles de conversión y rendimiento. Por tal motivo, se planteó como objetivo particular determinar las condiciones operativas adecuadas que permitan obtener polímeros con masas molares controladas, para luego sintetizar copolímeros con elevada homogeneidad estructural.

3.3.2 Materiales y métodos empleados en la síntesis de PDMS modelo

La polimerización aniónica homogénea, en ausencia de reacciones de terminación fortuitas, es uno de los métodos más utilizado en la síntesis de polímeros con baja polidispersión y estructura controlada. Este método permite un gran control tanto de la estructura de la macromolécula como de la distribución de masas molares (Morton, 1983,

Hadjichristidis y col., 2003). El inicio de la polimerización se lleva a cabo mediante compuestos organometálicos de bajo peso molecular (iniciadores), siendo los más usados los compuestos organolíticos (Hadjichristidis y col., 2000), como se mencionó en el inciso 3.2. El principal requerimiento para un iniciador es que su velocidad de reacción con el monómero sea mucho mayor que la velocidad de propagación. Esto conduce a la formación de polímeros con una distribución angosta de masas molares, dado que todos los sitios activos comienzan la polimerización del monómero casi al mismo tiempo. La propagación procede a través del ataque nucleofílico del sitio carbaniónico sobre una molécula de monómero con una nueva formación del centro aniónico activo. La situación es similar en el caso de polimerización por apertura de anillo de monómeros cíclicos conteniendo heteroátomos, tales como los siloxanos. En condiciones experimentales apropiadas, y debido a la ausencia de reacciones de terminación o transferencia de cadena, los sitios activos permanecen en ese estado luego del consumo total del monómero, obteniéndose un polímero de masa molar definida. Por tal motivo, debe tenerse un control exhaustivo de las condiciones de síntesis a fin de obtener homogeneidad estructural a altas conversiones, evitando reacciones secundarias de redistribución de cadena (*backbiting*) (Bellas y col., 2000).

Los materiales usados se purificaron empleando procedimientos estándar para polimerización aniónica (Hadjichristidis y col., 2000). Se utilizó *sec*-butil litio (*sec*-Bu⁻Li⁺) como iniciador de polimerización, preparado a partir de cloruro de *sec*-butilo (Fluka) y litio metálico (Fluka), según se describió en el inciso 3.2.1. El monómero cíclico hexametilticlotrisiloxano (D₃, Sigma-Aldrich) se purificó por sublimación en vacío y posterior tratamiento con poli(estiril) litio. Se utilizó ciclohexano (Dorwill) como solvente de reacción, tetrahidrofurano (THF, Dorwill) como promotor de la polimerización de D₃, y metanol degasificado (Dorwill) como agente de finalización.

3.3.3 Fraccionamiento y caracterización química del monómero (D₃) por ¹H-NMR

Una vez purificado el monómero, siguiendo las rutinas empleadas en síntesis aniónica (Morton, 1975, Hadjichristidis y col., 2000, Uhrig y Mays, 2005) (detalles acerca de la purificación se presentan en el Anexo 2), el equipo de fraccionamiento se conectó a la línea de vacío y se flameó para eliminar trazas de aire y humedad. Un esquema del proceso se muestra en la Figura 3.7. El monómero puro (D₃) y el solvente se destilaron a un balón de 500 mL para obtener una solución madre de D₃ en ciclohexano. Posteriormente, se

degasificó congelando el balón en nitrógeno líquido por 30 minutos para eliminar las trazas de aire y humedad. Transcurrido el tiempo de degasificación, se separó el equipo fraccionador de la línea de vacío por su constricción superior (Figura 3.7). Una vez descongelados solvente y monómero, se distribuyó la solución madre en las ampollas pre-calibradas. En las Figuras 3.8 y 3.9 se presenta un esquema del equipo empleado en el fraccionamiento de la solución madre de D₃ en ciclohexano, empleando ampollas calibradas con volúmenes específicos.

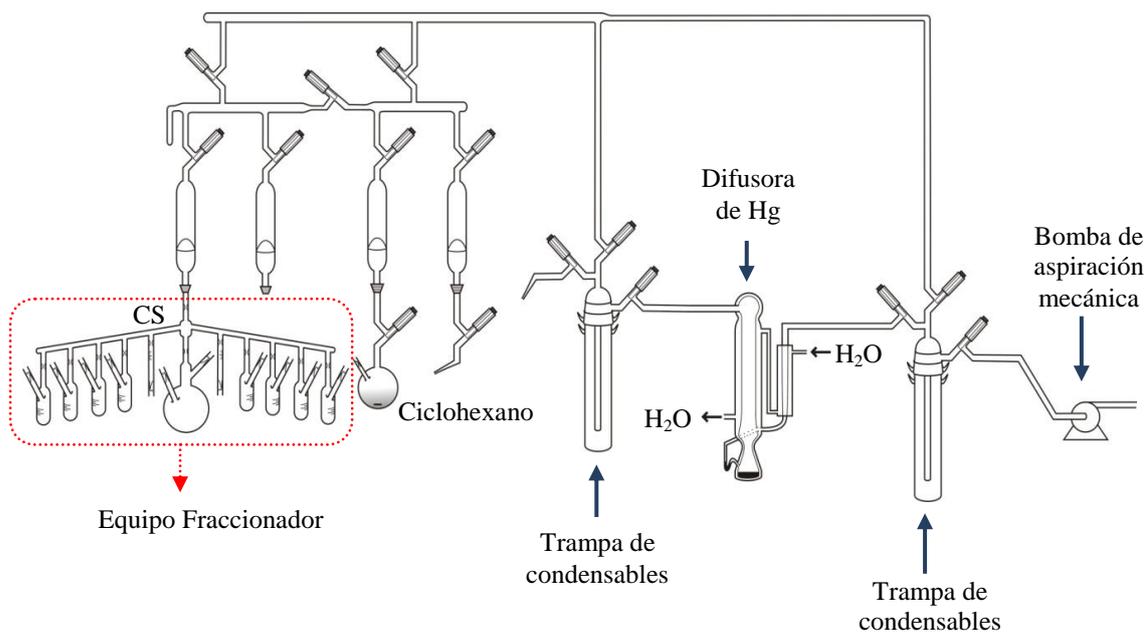


Figura 3.7. Esquema del equipo de fraccionamiento de D₃ conectado a la línea de alto vacío

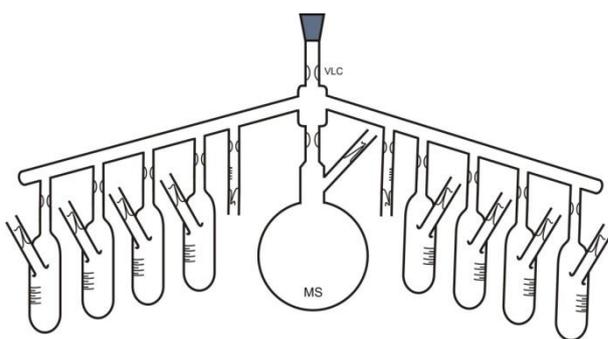


Figura 3.8. Esquema del equipo de fraccionamiento de la solución de D₃ monómero.

Referencias: MS: solución madre de D₃ en ciclohexano y VLC: conexión a la línea de vacío



Figura 3.9. Equipo de fraccionamiento de solución de monómero D₃ en ciclohexano.

Las ampollas se separaron del equipo por las constricciones mediante termosellado del vidrio, empleando un soplete y llama. La concentración exacta de monómero se determinó mediante el análisis del espectro $^1\text{H-NMR}$ de 1 mL de la solución madre. Los espectros de $^1\text{H-NMR}$ usados para determinar la concentración de la solución madre de D_3 en ciclohexano y el homopolímero de PDMS se registraron a temperatura ambiente y 300 MHz en un equipo Bruker 300 empleando cloroformo deuterado (Aldrich) como solvente. En el caso particular de la solución madre de D_3 , la concentración de monómero fue obtenida mediante el análisis de las áreas integradas de los ^1H de los grupos metilo y metileno.

La Figura 3.10 muestra, a modo de ejemplo, el espectro de una de las soluciones de D_3 usadas en las reacciones. Antes de registrar el espectro $^1\text{H-NMR}$ de la ampolla de 1 mL, se pesó a fin de conocer la masa de este volumen de solución. Para el cálculo de la concentración de D_3 , se consideraron las áreas integradas de los hidrógenos correspondientes a los grupos metilo unidos al átomo de silicio (18 por cada molécula de D_3 monómero). En el caso del solvente (ciclohexano) se tienen 12 hidrógenos por lo tanto se pueden plantear las siguientes ecuaciones:

$$18 A_1 = 29,278 \Rightarrow A_1 = 1,6265$$

$$12 A_2 = 69,206 \Rightarrow A_2 = 5,767$$

Con estos cálculos se puede estimar la fracción molar de D_3 en el solvente para determinar su concentración:

$$x_{\text{D}_3} = \frac{1,6265}{1,6265 + 5,767} = 0,22$$

$$x_{\text{CH}} = \frac{5,767}{1,6265 + 5,767} = 0,78$$

Para las reacciones de síntesis es más conveniente trabajar con la concentración en masa en vez de la concentración molar. A fin de convertir la concentración molar en concentración en masa, se consideraron las masas molares del solvente y monómero ($M_{\text{D}_3} = 222 \text{ g/mol}$ y $M_{\text{CH}} = 84 \text{ g/mol}$, respectivamente). De esta forma, las ecuaciones empleadas anteriormente para determinar las fracciones molares pueden transformarse para calcular las fracciones en masa. En particular:

$$w_{D_3} = \frac{(0,22 \cdot 222) \text{ g/mol}}{(0,22 \cdot 222 + 0,78 \cdot 84) \text{ g/mol}} = 0,427$$

Como se mencionó anteriormente dado que se registró la masa de 1 mL de solución antes de registrar el espectro es posible entonces determinar la densidad de la solución ($\rho_{\text{solución}} = 0,714 \text{ g/mL}$) y con ésta la concentración en masa de D_3 (C_{D_3}) en la misma:

$$C_{D_3} = 0,714 \text{ g}_{\text{sol}}/\text{mL} \cdot 0,427 \text{ g}_{D_3}/\text{g}_{\text{sol}} = 0,305 \text{ g}_{D_3}/\text{mL}$$

Con este valor de concentración se obtuvieron las ampollas necesarias para realizar las experiencias de síntesis de los homopolímeros de PDMS.

3.4 Procedimiento general para la síntesis de PDMS homopolímero

Para la síntesis de PDMS homopolímero se empleó *sec*-Bu⁻Li⁺ como iniciador (ver inciso 3.2.1) y técnicas de polimerización aniónica en alto vacío. Se exploraron diferentes tiempos y temperaturas de reacción para estudiar el grado de avance de la reacción de polimerización y así determinar las mejores condiciones experimentales en la síntesis de PDMS modelos con masas molares comprendidas entre 10^3 y 10^5 g/mol con $M_w/M_n < 1,1$. La concentración exacta del iniciador se determinó dos veces: primero, por titulación con ácido fenil acético (Aldrich) (Morton, 1975); y luego mediante la polimerización de una cantidad conocida de estireno (Aldrich) con un volumen conocido de iniciador (Uhrig y Mays, 2005). En todas las polimerizaciones de D_3 monómero se empleó THF (Cicarelli) como agente de solvatación y promotor de la reacción. Como solvente de reacción y agente de finalización se empleó ciclohexano (Dorwill) y metanol (Química Industrial) respectivamente.

Todas las reacciones se realizaron en alto vacío empleando equipos de vidrio Pyrex[®] equipados con sellos de vidrio para la adición de los reactivos y constricciones para el seguimiento de la reacción a distintos tiempos (Hadjichristidis y col., 2000, Uhrig y Mays, 2005). Un esquema del equipo y de la línea de alto vacío empleado se muestra en la Figura 3.11. Para lograr el seguimiento de la conversión a diferentes tiempos de reacción se emplearon las mismas ampollas de los reactivos adicionados para recoger muestras. En caso de ser necesario, se adicionaron ampollas extras al equipo de polimerización principal.

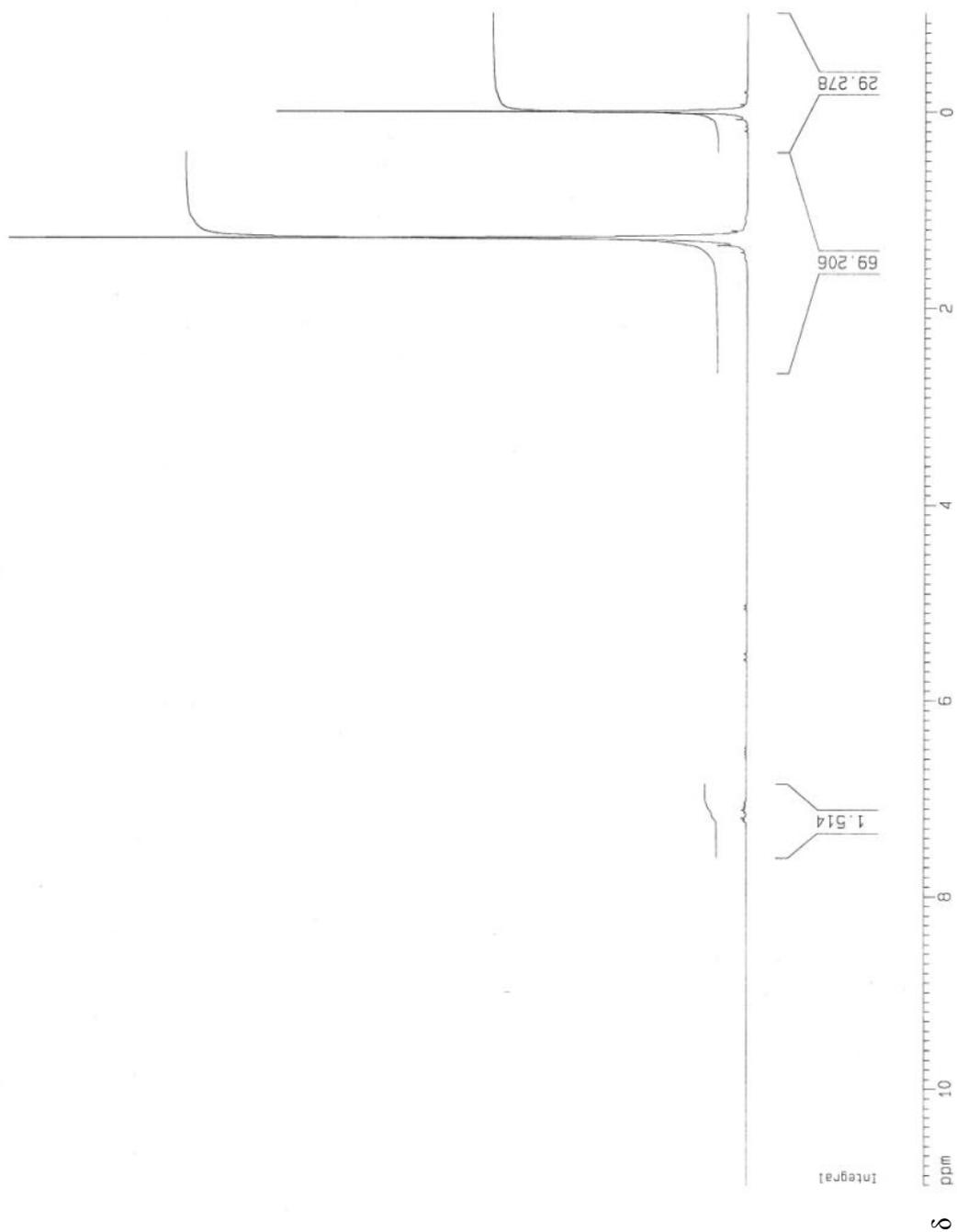


Figura 3.10. Espectro ¹H-NMR de la solución madre de D₃ en ciclohexano

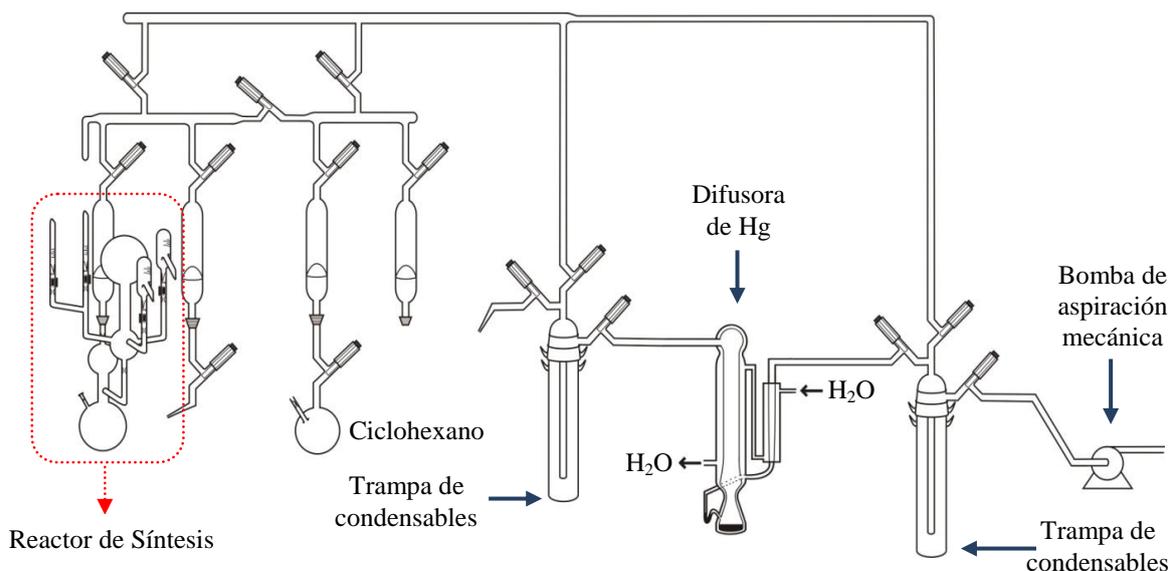


Figura 3.11. Esquema del equipo de reacción conectado a la línea de alto vacío

El equipo se conectó a la línea de vacío mediante un cónico hembra 24/40 (Figura 3.11), y posteriormente se flameó para eliminar eventuales trazas de humedad. El equipo se dejó en vacío durante 5-10 minutos para eliminar gases presentes. La etapa siguiente consistió en la inyección de 5 mL de solución concentrada de *n*-butil litio 2 M (Aldrich) a través del séptum de la constricción de purga (PC). Posteriormente, se selló la constricción y se realizó vacío durante algunos minutos, para eliminar el hexano proveniente del *n*-butil litio inyectado. Luego, se destiló un volumen adecuado de ciclohexano (40-50 mL), se congeló el solvente con nitrógeno líquido y se degasificó por aproximadamente 45 min.

El equipo fue retirado de la línea de vacío a través de la constricción VLC. Una vez descongelado el solvente, se lavaron el reactor y la sección de purga con la solución diluida de $n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$ realizando movimientos manuales suaves. Después del lavado, el solvente se destiló desde la sección de purga al reactor hasta conseguir un volumen apropiado de solvente puro. Luego, la sección de purga se separó mediante soplete empleando la constricción media (MC). Una vez separado el reactor, se inició la reacción de polimerización. Para ello se rompió el sello de la ampolla de monómero D₃, y se mezcló su contenido con el solvente presente en el reactor a fin de obtener una solución homogénea de monómero. Seguidamente, se rompió el sello de la ampolla de $sec\text{-Bu}^-\text{Li}^+$ y se mezcló su contenido con la solución de monómero contenida en el reactor. Ambas ampollas se enjuagaron con solvente para eliminar restos de iniciador o monómero eventualmente retenidos. La reacción entre el monómero y el iniciador se dejó proceder durante 20 horas a

temperatura ambiente. Posteriormente se colocó el reactor en un baño de agua, que se fijó en la temperatura de reacción deseada (Tabla 3.3). Una vez alcanzado el equilibrio térmico, se rompió el sello de la ampolla de THF para promover la polimerización del D_3 monómero. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de polimerización, las cuales fueron finalizadas empleando metanol. El volumen de muestreo fue de alrededor de 1-2 mL. La reacción se finalizó por ruptura de la ampolla de metanol, y el producto de reacción fue precipitado en metanol helado. El solvente se dejó evaporar lentamente, y el polímero resultante se disolvió en THF y reprecipitó en metanol helado, para obtener muestras de PDMS puro. Estas muestras se caracterizaron fisicoquímicamente empleando las técnicas analíticas que se detallan en la siguiente sección.

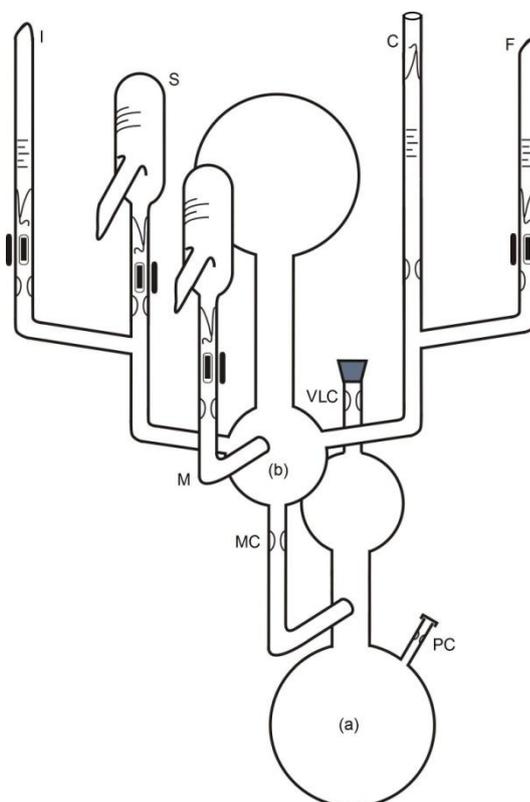


Figura 3.12. Esquema del equipo de síntesis de PDMS homopolímero modelo.

Referencias: I: $sec-BuLi^+$, S: THF, M: D_3 monómero. C: colección de muestra, F: metanol, (a): sección de purga, (b): reactor, VLC: constricción conexión a la línea de vacío, MC: constricción media y PC: constricción de purga.

3.4.1 Caracterización molecular del PDMS homopolímero por Cromatografía por Exclusión de Tamaño (Size Exclusion Chromatography) (SEC)

Los polímeros sintetizados se caracterizaron empleando Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC), empleando un sistema constituido por una bomba Waters 515 HPLC, un inyector, y un refractómetro diferencial Waters modelo 410, equipado con cuatro columnas PLGel de 10 μm y porosidad de 500, 10^3 , 10^4 y 10^6 Å, respectivamente. Se empleó tolueno como solvente de elusión a 25 °C, con un caudal de 1 mL/min. El volumen de inyección utilizado fue de 200 μL , y se utilizaron estándares de poliestireno (PS) para la calibración. Las constantes de Mark-Houwink empleadas para cada polímero fueron $K_{\text{PS}} = 3,45 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{PS}} = 0,62$ para PS y $K_{\text{PDMS}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{PDMS}} = 0,62$ para PDMS (Kofron, y otros, 1976).

3.4.2 Síntesis de PDMS homopolímero con $M_n < 100.000$ g/mol

En esta Tesis se estudió la síntesis de PDMS modelos con masas molares menores a 100.000 g/mol, modificando algunas variables operativas tales como la temperatura, el tiempo y la concentración del iniciador para determinar las condiciones óptimas de polimerización. Se estudiaron cuatro temperaturas y distintas concentraciones de iniciador, tomándose muestras del polímero a diferentes tiempos de la reacción.

Según la literatura, es habitual llevar a cabo la polimerización del D₃ monómero, para obtener PDMS homopolímero, a temperatura ambiente. Los trabajos que reportan esta metodología informan niveles de conversión variables, en un rango que va desde el 50 % al 90 %, dependiendo de la masa molar deseada (Polk, 2001, Ressia y col., 2001). Para masas molares comprendidas entre 2.500 y 40.000 g/mol, Oulad Hammouch y col. (1995) reportan un tiempo de reacción de 3 horas a 30 °C para lograr conversiones entre 80 y 90 %. Debido a que esta temperatura es un valor ligeramente superior al que se encuentra comúnmente en los laboratorios convencionales de síntesis, en esta Tesis se decidió explorar un rango de temperaturas más alto (entre 40 °C y 50 °C) para determinar si un aumento en la temperatura mejora las condiciones de síntesis de PDMS. Asimismo, con el propósito de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los presentados en la literatura, también se estudió la cinética de polimerización a 30 °C. En todas las experiencias realizadas, se extrajeron muestras a iguales tiempos de reacción y los resultados de conversión X (%) en función del tiempo se presentan en la Figura 3.13.

Como es de esperar, la conversión aumenta cuando se incrementa la temperatura de reacción, lográndose valores de conversión más altos a menores tiempos de reacción. También es posible observar que al cabo de aproximadamente 24 horas de reacción, todas las experiencias por encima de la temperatura ambiente alcanzan el mismo nivel de conversión. Por otra parte, también es posible observar un aumento significativo en la conversión de D₃ en las primeras etapas de la reacción, siendo la conversión alcanzada a 30 °C y 24 horas de reacción similar a la reportada por Oulad Hammouch y col. (1995).

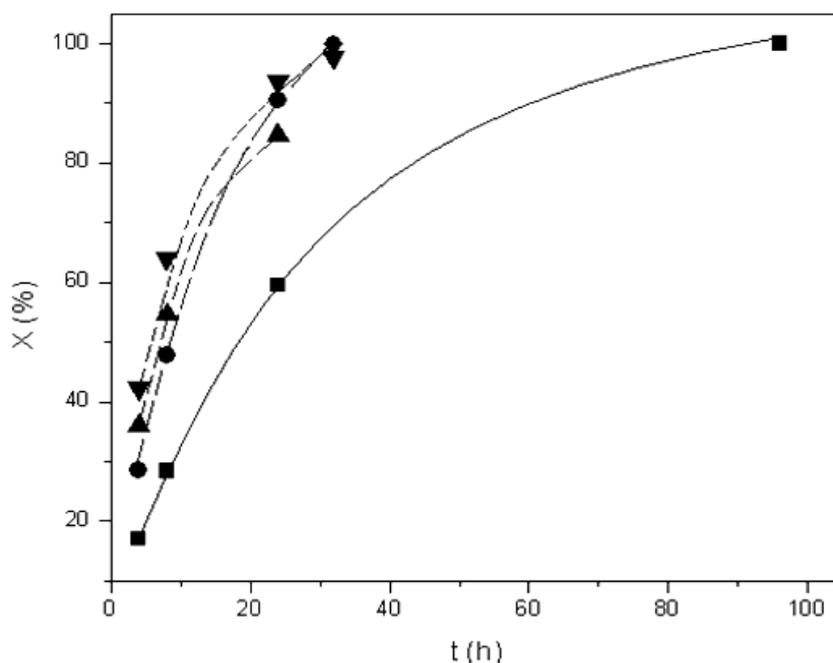


Figura 3.13. Porcentaje de conversión de D₃ monómero (X %) para la síntesis controlada de PDMS empleando *sec*-Bu⁻Li⁺ como iniciador. **Referencias:** (■) T = 20 °C (Mn_{teór.} = 53.700 g/mol), (●) T = 30 °C (Mn_{teór.} = 53.700 g/mol), (▲) T = 40 °C (Mn_{teór.} = 87.000 g/mol) y (▼) T = 50 °C (Mn_{teór.} = 68.800 g/mol)

No obstante, cabe destacar que después de tres horas de reacción a 30 °C el valor de conversión alcanzado en este trabajo resulta ser menor al reportado en la literatura (Oulad Hammouch y col., 1995). Por el momento, no se tiene una explicación clara de este resultado, pero se especula que puede atribuirse a los valores de masas molares teóricas obtenidos en cada trabajo.

El efecto de la temperatura sobre los índices de polidispersión de los PDMS obtenidos se muestra en la Tabla 3.3. A tiempos de reacción prolongados se obtuvieron valores de

polidispersidad iguales o mayores a 1,1. Los resultados experimentales obtenidos pueden ser explicados teniendo en cuenta la concentración de monómero en el medio y el efecto de la temperatura. A altos valores de conversión, la concentración de monómero en el medio de reacción disminuye y aumentan las reacciones de redistribución de cadenas. Sin embargo, para un tiempo fijo se logra un aumento en la conversión al aumentar la temperatura de reacción. Por consiguiente, la homogeneidad estructural del polímero final resulta del compromiso entre la conversión deseada y los tiempos y temperaturas de reacción empleados.

Tabla 3.3. Características moleculares del PDMS y porcentaje de conversión de D₃ (X%) a diferentes tiempos y temperaturas para polímeros con masa molar (M_n) inferior a 100.000 g/mol

t (h)	T = 20°C [sec-BuLi ⁺] 0,082 M			T = 30°C [sec-BuLi ⁺] 0,082 M			T = 40°C [sec-BuLi ⁺] 0,076 M			T = 50°C [sec-BuLi ⁺] 0,089 M		
	X ^{a)} (%)	M _n (g/mol)	$\frac{M_w}{M_n}$									
4	17	9.200	1,09	28,5	15.300	1,07	36,1	33.400	1,05	42,2	29.100	1,08
8	28,4	15.200	1,07	47,7	25.600	1,07	54,9	54.500	1,09	64,0	43.800	1,06
24	59,5	32.000	1,06	90,5	48.600	1,08	84,7	96.300	1,10	80,4	55.000	1,13
32	--	--	--	100	54.000	1,10	---	--	--	97,7	67.200	1,15
72	--	--	--	--	--	--	--	--	--	100	69.700	1,13
96	100	58.000	1,12	--	--	--	--	--	--	--	--	--

^{a)} Porcentaje de conversión, calculado a partir de la concentración inicial de monómero y SEC para cada tiempo de ensayo.

Si bien la conversión aumenta con el aumento de la temperatura, para masas molares menores que 10⁵ g/mol los resultados indican que conviene trabajar a menores temperaturas para evitar reacciones secundarias de redistribución que producen un aumento en la polidispersión del polímero final.

La Figura 3.14 muestra los cromatogramas SEC de los distintos PDMS modelos sintetizados en esta Tesis, con M_w/M_n ≤ 1,1 y masas molares menores a 10⁵ g/mol. Puede deducirse que mediante un control adecuado de los parámetros experimentales (tiempo y temperatura de reacción), es posible sintetizar PDMS modelos comprendidos entre 10³ y 10⁵ g/mol con elevados porcentajes de conversión (90 % o más) y una distribución angosta

de masas molares. La estrategia de combinar temperatura y tiempo de reacción para alcanzar la masa molar deseada evita pasos extras como los descritos en la literatura, que en muchos casos complican la síntesis (Morton, 1983, Hsieh y Quirk, 1996, Rozga-Wijas y col., 1996, Cypryk y col., 2000, Chojnowski y col., 2002 y 2003, Hadjichristidis y col., 2003). Además, la metodología propuesta en este trabajo permite un control exacto de la masa molar deseada reduciendo los tiempos de reacción.

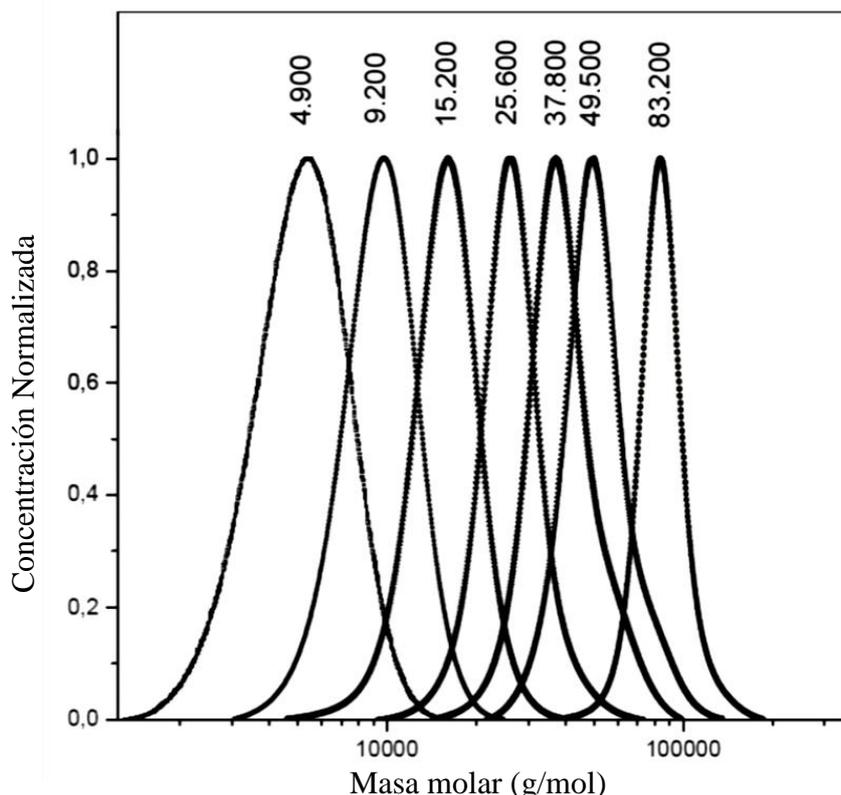


Figura 3.14. PDMS modelo con $M_n < 10^5$ g/mol y $M_w/M_n < 1,1$. **Referencias:** T = 20°C, $M_n = 9.200$, $M_n = 15.200$ y $M_n = 83.200$ g/mol, T = 30 °C, $M_n = 4.900$, $M_n = 25.600$ y $M_n = 49.500$ g/mol y T = 40 °C, $M_n = 37.800$ g/mol.

3.4.3 Síntesis de PDMS homopolímero con $M_n > 100.000$ g/mol

En trabajos previos de nuestro grupo, se estudió la síntesis de PDMS modelos con masas molares superiores a 100.000 g/mol utilizando técnicas convencionales de polimerización aniónica a temperatura ambiente (Ressia y col., 2001). En estos trabajos, se observó que los polímeros obtenidos presentaban una distribución estrecha de masas molares cuando la conversión de D_3 se hallaba comprendida entre el 40 y el 50 %. Los cromatogramas SEC obtenidos se analizaron, empleando distribuciones estadístico

simétricas de Gauss y Lorentz. Los resultados sugieren que, a bajos niveles de conversión, la concentración de monómero en el medio de reacción es la adecuada como para favorecer una inclusión homogénea del mismo en todas las cadenas en crecimiento, reduciendo las reacciones secundarias y obteniéndose PDMS modelos con $M_w/M_n < 1,1$. Por el contrario, cuando el porcentaje de conversión del monómero aumenta, las reacciones secundarias se vuelven más importantes y se observa un aumento en la polidispersidad.

Teniendo en cuenta estos resultados, en esta Tesis se estudió la polimerización de D_3 a fin de obtener PDMS modelos con masas molares superiores a 10^5 g/mol y $M_w/M_n < 1,1$. Para ello, y teniendo en cuenta los resultados anteriormente mencionados, se decidió emplear una temperatura de reacción de 50 °C a fin de favorecer la cinética de polimerización. Asimismo, se repitieron las condiciones experimentales para la síntesis de PDMS modelo siguiendo la metodología descrita por Bellas y col. (2000). Los cromatogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.15.

Los cromatogramas primero y tercero (de izquierda a derecha) corresponden a las muestras obtenidas a 4 y 8 h de reacción respectivamente, mientras que el último corresponde al producto final obtenido luego de 28 h de reacción y 100 % de conversión. Se puede observar que largos tiempos de reacción proporcionan un control muy pobre de la polimerización, con la presencia de hombros en el cromatograma SEC que aumentan la polidispersión. Este resultado concuerda con los resultados previos obtenidos por nuestro grupo (Ressia y col., 2001), y también con la observación reportada por Zilliox y col. (1975) para la síntesis de copolímeros PS-*b*-PDMS. Por el contrario, puede observarse que cuando la reacción se finaliza a valores de conversión cercanos al 65 %, el cromatograma presenta una distribución angosta de masas molares. El cromatograma de PDMS obtenido siguiendo el método descrito por Bellas y col. (2000) (segundo cromatograma) no presenta diferencias significativas con el cromatograma correspondiente a la muestra obtenida al cabo de 4 h de reacción (primer cromatograma). Estos resultados permiten concluir que no es necesaria una etapa adicional de polimerización a baja temperatura como la propuesta en el mencionado trabajo, dado que este paso no incrementa significativamente los valores de conversión. La aparente contradicción entre lo propuesto por Bellas y col. (2000) y los resultados de esta Tesis puede explicarse mediante la comparación entre las masas molares exploradas en el artículo anteriormente citado ($M_n=100.000$ g/mol y $M_w/M_n=1,06$ con 4 horas de reacción a temperatura ambiente y 8 días

a -20°C) y las obtenidas en esta Tesis ($M_n=102.700\text{g/mol}$ y $M_w/M_n=1,05$ con 4 horas de reacción a 50°C).

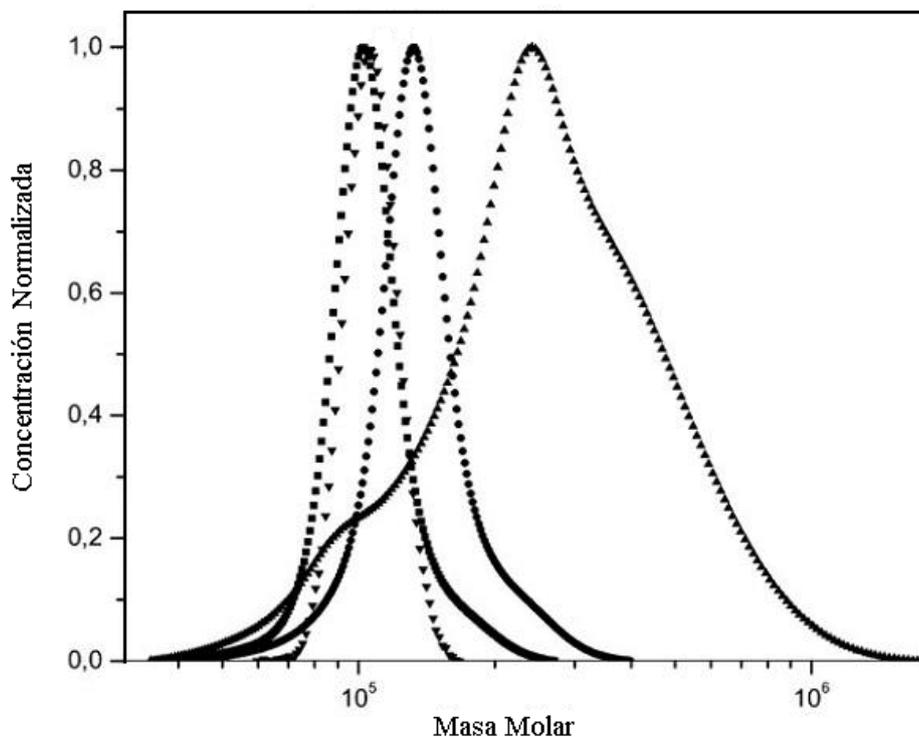


Figura 3.15. PDMS modelo sintetizado a $T = 50^{\circ}\text{C}$, $M_n > 10^5$ g/mol.

Referencias: (■) $t = 4$ h, $M_n = 102.700$ g/mol ($M_w/M_n = 1,05$), (▼) $t = 4$ h y 5 días a $T = -20^{\circ}\text{C}$, $M_n = 105.600$ g/mol ($M_w/M_n = 1,02$), (●) $t = 8$ h, $M_n = 130.500$ g/mol ($M_w/M_n = 1,08$) y (▲) $t = 28$ h, $M_n = 208.400$ g/mol ($M_w/M_n = 1,4$).

Como se mostró en la Tabla 3.3, cuando las masas molares esperadas son menores a 100.000 g/mol la conversión resulta baja a temperatura ambiente ($T \approx 20^{\circ}\text{C}$). Si se aumenta el tiempo de reacción, se logra un aumento en la conversión del monómero a costa de un aumento en los valores de polidispersión. Por tal motivo, en el trabajo de Bellas y col. (2000) se propone aumentar el tiempo de reacción pero disminuir la temperatura a efectos de minimizar las reacciones secundarias. Esta es la principal estrategia de dicha propuesta y funciona bien para PDMS modelos con masas molares inferiores a 100.000 g/mol. Sin embargo, la metodología pareciera no ser la indicada en el caso de que se necesiten polímeros con masas molares mayores.

Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo muestran que al disminuir la temperatura se afecta la movilidad de las cadenas de polímero viviente y, por consiguiente,

la conversión del monómero. Como puede apreciarse, los cromatogramas de la muestra obtenida al cabo de 4 h de reacción a 50 °C siguiendo la metodología propuesta en esta Tesis (primer cromatograma); y el de la muestra obtenida empleando 4 h a 50 °C y 5 días a - 20 °C, según lo propuesto por Bellas y col. (segundo cromatograma) no presentan diferencias significativas. Sin embargo, y sin necesidad de disminuir la temperatura, al cabo de 8 h de reacción a 50 °C la conversión del monómero aumenta y $M_w/M_n \leq 1,1$. Este resultado sugiere que, para masas molares mayores a 10^5 g/mol, la temperatura favorece la conversión de D₃ monómero sin que se afecte significativamente la polidispersión del polímero resultante a tiempos de reacción no muy prolongados. De los resultados obtenidos se puede concluir que es posible sintetizar PDMS modelos con masas molares mayores que 10^5 g/mol empleando 8 horas de reacción a 50°C. Sin embargo, es necesario aclarar que un aumento en el tiempo de reacción (mayor a 8 horas) aumenta los valores de polidispersión del polímero resultante ($M_w/M_n > 1,1$). Este es el caso de la muestra obtenida al cabo de 28 h y 100 % conversión que se muestra en la Figura 3.16.

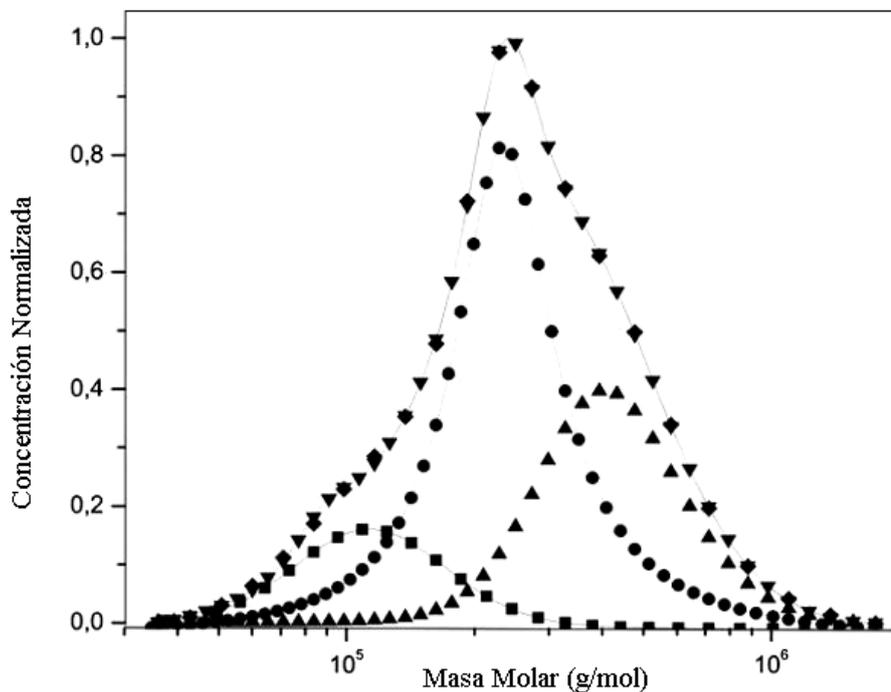


Figura 3.16. PDMS sintetizado a $T = 50$ °C y 28 h de reacción, $M_n = 208.400$ g/mol, $M_w/M_n = 1,4$ y el resultado del proceso de deconvolución.

Referencias: (◆) Cromatograma original, (▼) curva ajustada, (■) pico de baja masa molar, $M_n = 96.100$ g/mol ($M_w/M_n = 1,35$), (●) pico de masa molar media, $M_n = 213.100$ g/mol ($PD = 1,21$) y (▲) pico de alta masa molar, $M_n = 362.500$ g/mol ($M_w/M_n = 1,21$).

El cromatograma correspondiente al PDMS obtenido luego de 28 h de reacción a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cromatograma original) fue deconvolucionado en tres picos: uno central, correspondiente a un valor de masa molar cercano al que se alcanzaría para un 100 % de conversión del monómero; y dos secundarios ubicados a la derecha y a la izquierda de éste, correspondiente a fracciones de masas molares mayores y menores, respectivamente. La presencia de estos hombros puede ser explicada si se asume que a altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados las reacciones de redistribución de cadena se hacen cada vez más significativas.

3.5 Conclusiones

Se sintetizaron iniciadores mono y difuncionales, que posteriormente fueron utilizados en la síntesis de homopolímeros y copolímeros en bloque. Para determinar la eficiencia de los iniciadores difuncionales sintetizados se realizaron polimerizaciones de estireno monómero, empleando diferentes éteres como agente de solvatación. La especie buscada (el dianión) se obtuvo empleando relaciones THF/Benceno 10/90 v/v (o concentraciones menores al 10 % v/v de THF), ya que bajo estas circunstancias es posible desplazar el equilibrio entre el dianión y el anión radical.

Se estudiaron las mejores condiciones de reacción para la síntesis controlada de PDMS modelos, utilizando $sec\text{-BuLi}^+$ como iniciador y técnicas de polimerización aniónica en alto vacío. Los resultados obtenidos mostraron que tanto el índice de polidispersión (M_w/M_n) como la conversión del monómero dependen de la temperatura y el tiempo de reacción. Para PDMS modelo con masas molares inferiores a 100.000 g/mol, se lograron altas conversiones y bajas polidispersiones a tiempos de reacción prolongados (30 h) y temperaturas comprendidas entre 30 y 40 $^{\circ}\text{C}$. Por otra parte, para sintetizar PDMS modelos con masas molares superiores a 100.000 g/mol y $M_w/M_n < 1,1$ se determinó que las mejores condiciones experimentales correspondían a una temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}$ y tiempos más cortos de reacción (8 h). Sin embargo, en estas circunstancias, la reacción debe finalizarse cuando la conversión del monómero es de alrededor del 65 %. De esta manera es posible lograr un PDMS modelo con una estrecha distribución de masas molares a costa de sacrificar parte del monómero que no ha reaccionado.

3.6 Referencias

- Anderson, D.R., "Infrared, raman and ultraviolet spectroscopy". In *Analysis of silicones*, Smith, A. L., Ed., John Wiley & Sons, New York (1974), Cap. 10, 247-286.
- Baskaran, D., Müller, A. H. E., *Progress Polymer Science* (2007), 32, 173-219.
- Bellas, V., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., *Macromolecules* (2000), 33, 6993-6997.
- Chojnowski, J., Kurjata, J., *Macromolecules* (1994), 27, 2302-2309.
- Chojnowski, J., Kurjata, J., *Macromolecules* (1995), 28, 2996-2999.
- Chojnowski, J., Cypryk, M., Fortuniak, W., Rozga Wijas, K., Scibiorek, M., *Polymer* (2002), 43, 1993-2001.
- Chojnowski, J., Cypryk, M., Fortuniak, W., Scibiorek, M., Rozga-Wijas, K., *Macromolecules* (2003), 36, 3890-3897.
- Chojnowski, J., "Ring Opening Polymerization of Cyclosiloxanes", In *Silicon Compounds: Silanes and Silicones*, Arkles, B., Larson, G., Eds., Gelest Inc., USA (2008), Cap. 3, 413-428.
- Ciolino, A. E., Gómez, L. R., Vega, D. A., Villar, M. A., Vallés, E. M., *Polymer* (2008), 49, 5191-5194.
- Ciolino, A. E., Sakellariou, G., Pantazis, D., Villar, M. A., Vallés, E. M., Hadjichristidis, N., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2006), 44, 1579-1590.
- Ciolino, A. E., Villar, M. A., Vallés, E. M., Hadjichristidis, N., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2007), 45, 2726-2733.
- Cypryk, M., Kazmierski, K., Fortuniak, W., Chojnowski, J., *Macromolecules* (2000), 33, 1536-1545.
- Elkins, C., Long, T., *Macromolecules* (2004), 37, 6657-6659.
- Fessler, W., Juliano, P., *Industrial Engineering Chemistry Product Research Development* (1972), 11, 407-410.
- Frye, C., Salinger, R., Fearon, F., Klosowski, J., De Young, T., *Journal Organic Chemistry* (1969), 35, 1308-1314.
- Garst, J., Cole, R., *Journal American Chemical Society* (1962), 84, 4352-4353.

- Garst, J., Zabolotny, E., Cole, R., *Journal American Chemical Society* (1964), 86, 2257-2261.
- Garst, J.; Zabolotny, E., *Journal American Chemical Society* (1965), 87, 495-501.
- Garst, J.; Klein, R., Walmsley, D., Zabolotny, E., *Journal American Chemical Society* (1965), 87, 4080-4084.
- Garst, J.; Roberts, R., Abels, B., *Journal American Chemical Society* (1975), 97, 4925-4929.
- Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G. A., “*Block Copolymers Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*”, Wiley-Interscience, New Jersey (2003).
- Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., Pitsikalis, M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2000), 38, 3211-3234.
- Hsieh, H., Quirk, R. “*Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*”, 1st Ed., Marcel Dekker Ed.; New York, (1996), Cap. 5 y 6, 93-154.
- Kofron, W., Baclawski, L., *Journal Organic Chemistry* (1976) 41, 1879-1880.
- Kurjata, J., Chojnowski, J., Yeoh, C. T., Rossi, N.; Holder, S., *Polymer* (2004), 45, 6111-6121.
- Lötters, J., Olthuis, W., Veltink, P., Bergveld, P. J., *Journal Micromechanics Microengineering* (1997), 7, 145-147.
- Lundgren, B., Levin, G., Claesson, S., Szwarc, M., *Journal American Chemical Society* (1975), 97, 262-267.
- Matyjaszewski, K., Müller, A. H. E., *Progress Polymer Science* (2006), 31, 1039-1040.
- Mazurek, M., Chojnowski, J., *Macromolecules* (1978), 11, 347-356.
- Melero, C., Guijarro, A., Yus, M., *Dalton Transactions* (2009), 1286-1289.
- Morton, M., “*Anionic Polymerization: Principles and Practice*” Academic Press Ed.: New York (1983).
- Morton, M., Fetters, L., *Rubber Chemistry Technology* (1975), 48, 359-409.
- Oulad Hammouch, S., Beinert, G., Zilliox, J., Herz, J., *Polymer* (1995), 36, 421-426.
- Pacifici, J., Garst, J., Janzen, E., *Journal American Chemical Society* (1965), 87, 3014-3015.

- Pola, J., Levin, G., Szwarc, M., *Journal Physical Chemistry* (1965), 69, 4124-4131.
- Polk, D., “Polydimethylsiloxane Containing Block Copolymers: Synthesis and Characterization of Alternating Poly (Arylene Ether Phosphine Oxide)-b-Siloxane and Segmented Nylon 6,6-b-Siloxane Copolymers”, *Ph.D. Thesis*, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, Virginia (2001).
- Ressia, J. A., Villar, M. A., Vallés, E. M., *Macromolecular Symposium* (2001), 168, 43-54.
- Rozga-Wijas, K., Chojnowski, J., Zundel, T., Boileau, S., *Macromolecules* (1996), 29, 2711-2720.
- Saxena, A., Rajaraman, S., Leatherman, M., *Macromolecules* (2007), 40, 752-755.
- Slates, R., Szwarc, M., *Journal Physical Chemistry* (1976), 80, 1690-1692.
- Smid, J., *Journal American Chemical Society* (1965), 87, 655-656.
- Smid, J., Van Beylen, M., Hogen-Esch, T., *Progress Polymer Science* (2006), 31, 1041-1067.
- Szwarc, M., *Nature* (1956), 178, 1168-1169.
- Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R., *Journal American Chemical Society* (1956), 78, 2656-2657.
- Szwarc, M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (1998), 36, 9-15.
- Tang, L., Sheu, M. S., Chu, T., Huang, Y. H., *Biomaterials* (1999), 20, 1365-1370.
- Turner, M. L., *Annual Rep. Progress Chemical Section A* (2001) 97, 443-459.
- Uhrig, D., Mays, J., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2005), 43, 6179-6222.
- Villar, M. A., Bibbó M. A., Vallés E.M., *Journal Macromolecular Science. Pure Applied Chemistry* (1992), A29, 391-400.
- Zavin, B., Zhdanov, A., Scibiorek, M.; Chojnowski, J., *European Polymer Journal* (1985), 21, 135-140.
- Zilliox, J. G, Roovers, J. E. L.; Bywater, S., *Macromolecules* (1975), 8, 573-578.
- Zundel, T., Teyssié, P., Jérôme, R., *Macromolecules* (1998), 31, 2433-2439.
- Zundel, T., Zune, C., Teyssié, P., Jérôme R., *Macromolecules* (1998), 31, 4089-4092.

CAPÍTULO 4

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS PS-*b*-PDMS

4.1 Introducción

Los polímeros bloque son materiales formados a partir de dos o más monómeros diferentes. Si los bloques que forman el copolímero son termodinámicamente incompatibles, existe una temperatura por debajo de la cual el material sufre una separación de fases, obteniéndose estructuras periódicas con distancias típicas del orden de los nanómetros (30-300 nm) (Bates y col., 1990, Bates, 1991, Riess, 2003). Una de las técnicas de síntesis más empleadas, que proporciona los mejores resultados en la obtención de materiales de estructura controlada, es la síntesis aniónica y la técnica de adición secuencial de monómeros (Zilliox y col., 1975, Bates y col., 1990, Bates, 1991, Bellas y col., 2000, Hadjichristidis y col. 2000, Jeong y col. 2002, Riess, 2003, Ciolino y col., 2006, Villar y col., 2006, Park y col., 2009). La síntesis aniónica de copolímeros se lleva a cabo en varias etapas, en donde la correcta limpieza y la elevada pureza de solventes y reactivos garantizan la obtención de materiales con excelentes propiedades finales (Hsieh y Quirk, 1996, Hadjichristidis y col. 2000, Uhrig y Mays, 2005). Entre los copolímeros bloque obtenidos por este método de síntesis, los copolímeros donde uno de los bloques es dimetilsiloxano presentan algunas características interesantes, entre las ventajas que se destacan está su excelente estabilidad térmica y oxidativa, una elevada biocompatibilidad, baja energía superficial y solubilidad (Lötters y col., 1997), entre otras. Estas propiedades confieren a los materiales basados en siloxano potenciales aplicaciones industriales y biomédicas como elastómeros termoplásticos de baja temperatura de transición vítrea (Jones y col., 2000). Por otra parte, tanto los siloxanos como otros materiales relacionados han sido también utilizados en una gran variedad de aplicaciones a escala nanométrica, tales como litografía y fabricación de dispositivos para micro o nano fluidos (Cabral y col., 2006, Jung y col., 2007 y 2008).

Una de las características más interesantes de los copolímeros en bloque es que exhiben una rica variedad de micro estructuras, ya sea en masa o en solución. En particular, los copolímeros bloque en estado fundido muestran un comportamiento similar a los sistemas anfifílicos, que depende de la compatibilidad termodinámica que existe entre los bloques constituyentes. Según la teoría de campo promedio (MFT, por sus siglas en inglés), la conformación de un dibloque AB está determinada por dos variables (Leibler, 1980, Bates y col., 1990, Bates, 1991, Jones, 2002). Una variable es χN , el producto del parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ , que, describe las interacciones entálpicas entre los

segmentos de los bloques A y B) y el número total de segmentos estadísticos de las moléculas de dibloque (N); y la otra variable es la fracción en volumen relativa f de uno de los bloques. En esta teoría, el producto χN controla el grado de segregación entre los bloques y, por lo general, la fuerza de segregación se clasifica en débil, intermedia y fuerte, aunque no hay criterios bien definidos para separar estos regímenes (Leibler, 1980, Bates y col., 1990, Bates, 1991, Hamley y col., 1993, Matsen y col., 1994 y 1996, Almdal, y col., 1996, Gehslen y col., 2002, Hariharan y col., 2002, Jones, 2002, Epps y col., 2006, Strobl, 2007). Para tener una mejor comprensión del proceso que involucra la separación en microfases de copolímeros en masa, y la posibilidad de utilizarlos en la modificación de PS comercial para mejorar sus propiedades mecánicas, se estudiaron copolímeros bloque modelo de estireno (S) y hexametildiclotrisiloxano (D₃), (PS-*b*-PDMS). Estos materiales se sintetizaron empleando polimerización aniónica en alto vacío y la técnica de adición secuencial de monómeros. Los copolímeros PS-*b*-PDMS presentaron un valor límite crítico superior de orden del sistema, donde el parámetro de interacción de Flory-Huggins χ aumenta con el enfriamiento. Se calcularon los valores de los parámetros de interacción χ para PS y PDMS usando diferentes métodos (Chu y col., 1995, Nose, 1995). Dado que el valor del parámetro de interacción χ es relativamente elevado para el sistema PS-*b*-PDMS, de acuerdo la teoría de campo promedio es posible obtener materiales segregados en microfases aún para copolímeros de baja masa molar (Matsen y col., 1996).

4.2 Síntesis de poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) (PS-*b*-PDMS) modelo

4.2.1 Síntesis aniónica en alto vacío

Una vez purificados solventes y monómeros siguiendo las rutinas clásicas de síntesis aniónica (Hadjichristidis y col. 2000), se conectó el reactor de polimerización a la línea de alto vacío (Figura 4.1); detalles adicionales relacionados con el funcionamiento de la línea de vacío se presentan en Anexo 1.

Una vez conectado el equipo a la línea de vacío, se verificó la presencia de pérdidas o pinchaduras en el reactor empleando un generador de alta frecuencia (TESLA, Modelo BD-10ASV, Electro-Technic Products, Inc.). Este dispositivo genera una descarga eléctrica controlada e ionizante que permite visualizar la presencia de impurezas como humedad dentro de la línea de vacío, y también eventuales poros o fisuras del equipo de vidrio empleado.

Una vez verificada la ausencia de fisuras o poros, el equipo se flameó con llama para evacuar las eventuales trazas de humedad. Posteriormente, se cerró el robinete que conecta el reactor con la línea de vacío, y se inyectaron aproximadamente 5 mL de una solución comercial de *n*-butil-litio 2 M ($n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$, Sigma Aldrich) a la sección de purga del equipo vía el séptum. Luego se selló y cortó la constricción del septum correspondiente con la ayuda externa de un soplete. Un esquema de la línea de vacío y del equipo conectado a ella se muestra en la Figura 4.1.

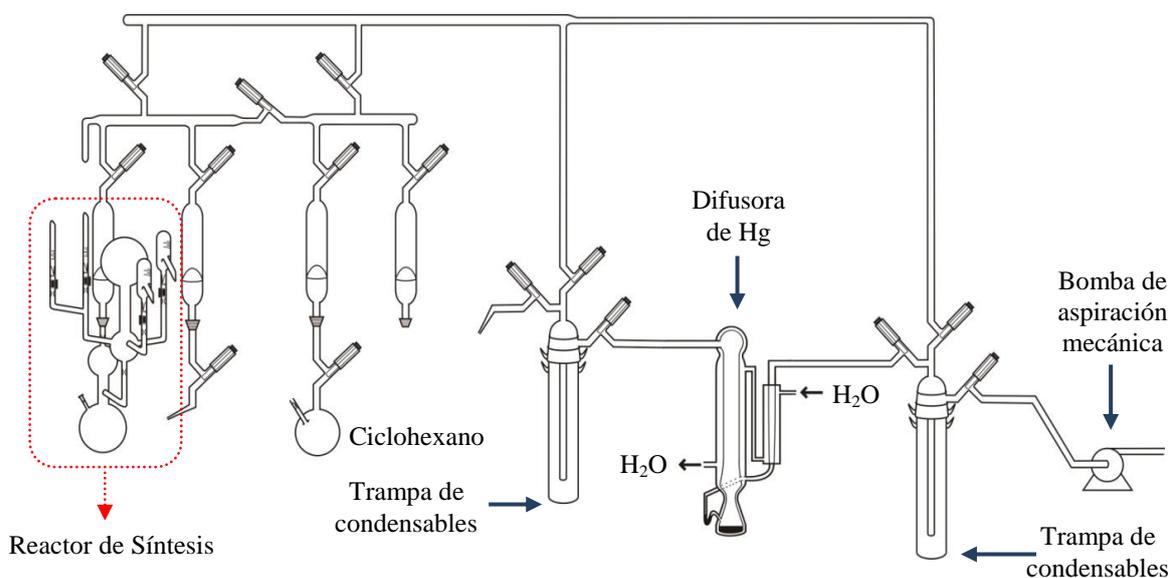


Figura 4.1 Esquema del sistema de alto vacío empleado en la síntesis de copolímeros bloque.

Una vez inyectado el $n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$, se destiló el solvente (ciclohexano) a la sección de purga, empleando para ello nitrógeno líquido. Se destiló una cantidad adecuada de solvente para llevar a cabo la reacción (50-60 mL), y se lo congeló y desgasificó durante 20 minutos para eliminar eventuales trazas de humedad y/o aire. Transcurrido este lapso de tiempo, el equipo se desconectó sellando la constricción que lo unía a la línea de vacío empleando soplete.

Una vez separado de la línea de vacío, el equipo se colocó en un recipiente con agua hasta descongelar totalmente la solución contenida en el balón de purga. Posteriormente, se realizó una limpieza por enjuague manual, con movimientos tendientes a distribuir el solvente y la solución diluida de $n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$ por todas las paredes de vidrio. De esta forma, las eventuales trazas de humedad o impurezas reaccionan con el organolítico agregado, dejando el equipo limpio para su posterior utilización. Finalizada esta etapa, el reactor se

colocó en la forma que se indica en la Figura 4.2 para realizar una limpieza más profunda de las diferentes constricciones y el balón de reacción, empleando paños embebidos en nitrógeno líquido. De esta forma, y debido al vacío en su interior, toda la superficie interna del equipo (fundamentalmente, el reactor de polimerización y las ampollas de reactivos) se limpió adecuadamente con el solvente, lo que permitió obtener un reactor limpio para llevar a cabo la reacción de polimerización.



Figura 4.2 Equipo de reacción separado de la línea de vacío (el reactor es el extremo superior del equipo y la sección de purga el inferior. Esta sección se encuentra sumergida en agua para facilitar el descongelamiento del solvente contenido en su interior).

Una vez limpio el equipo, se procedió a destilar el solvente de la sección de purga hacia el balón de reacción. Para ello se emplearon agua caliente y una mezcla frigorífica hielo/sal (Figuras 4.3 y 4.4). Una vez destilado el solvente, se separó el reactor de la sección de purga por la constricción que los une. Para ello, se empleó nuevamente el sellado de vidrio con soplete. En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestra el equipo de reacción propiamente dicho, ya separado de la sección de purga.

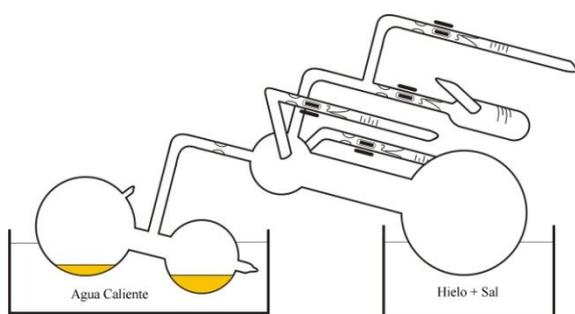


Figura 4.3 Esquema de destilación de solvente de la sección de purga al reactor.

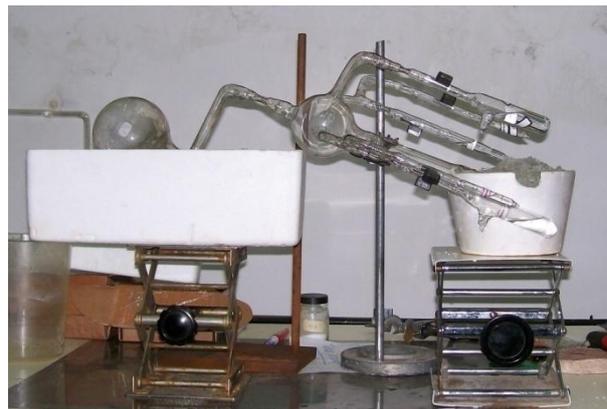


Figura 4.4. Destilación del solvente de la sección de purga al reactor.

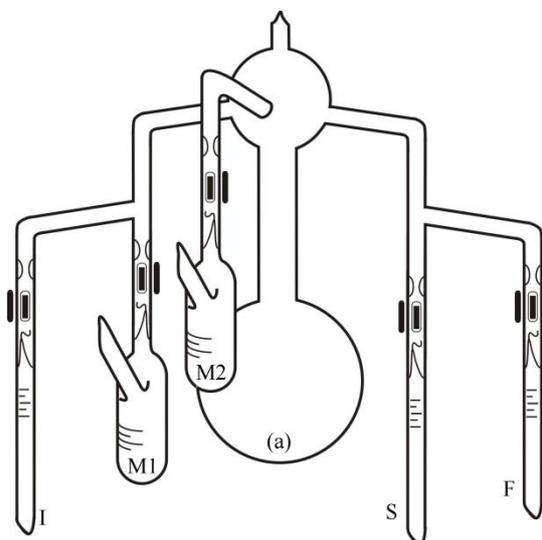


Figura 4.5 Esquema del reactor de polimerización. **Referencias:** (I): Iniciador, (M1): estireno monómero, (M2): D₃ monómero, (S): THF y (F): metanol.



Figura 4.6 Reactor de polimerización (la solución coloreada corresponde a la formación de poli(estiril-litio), PS⁻Li⁺)

La reacción se inició al romper el sello de la ampolla de monómero (M1), empleando para ello imanes externos. Una vez lograda la homogeneización del monómero en el solvente, se rompió el sello del iniciador (I), (*sec*-Bu⁻Li⁺), observándose la aparición de un color naranja característico debido a la formación de los aniones de poli(estiril) litio (PS⁻Li⁺). La reacción se dejó continuar por espacio de 24 horas, a temperatura ambiente, con el fin de obtener la conversión total del monómero agregado.

Completada la polimerización del primer monómero, se extrajo una muestra del polímero formado para determinar su masa molar. Posteriormente, se agregó el segundo monómero (D_3), y se promovió su polimerización empleando la estrategia de dos etapas que fue descrita en el Capítulo 3 (Ninago y col. 2009). En la primera etapa, se llevó a cabo la reacción de equilibrio entre el D_3 monómero y las cadenas vivientes de PS^-Li^+ por aproximadamente 20 horas a temperatura ambiente, con el propósito de sintetizar la especie $PS(CH_3)_2SiO^-Li^+$. En la segunda etapa, se rompió el sello de la ampolla de THF para promover la polimerización del D_3 monómero. Esta segunda etapa se llevó a cabo durante 8 horas a 50 °C, para lo cual se colocó el equipo en un baño de agua. Por último, la reacción se finalizó por adición de 2 a 3 mL de metanol degasificado. Los copolímeros PS-*b*-PDMS así obtenidos se secaron en estufa de vacío, a temperatura ambiente, hasta peso constante, para luego caracterizarlos fisicoquímicamente.

4.2.2 Síntesis aniónica empleando reactores tipo Schlenk

Solventes y reactivos se purificaron siguiendo las rutinas clásicas de síntesis aniónica, aunque en algunos casos se simplificaron o adaptaron algunos procedimientos (más detalles pueden encontrarse en el Anexo 2). Una vez purificados reactivos y solventes se procedió a conectar el reactor de polimerización a la línea de vacío (Figura 4.7). Esta línea está equipada con una trampa de condensables, una bomba de aspiración mecánica, puertos de reacción con bocas esmeriladas, y robinetes de teflón que permiten el intercambio de solventes y algunos reactivos al equipo de reacción.

Una vez conectados el equipo y el balón de solvente a la línea de vacío, se corroboró la ausencia de fallas o ingreso de aire desde el exterior hacia la línea, empleando un generador de alta frecuencia. Seguido a esto, se destiló el solvente (ciclohexano) al balón de reacción, mediante el empleo de nitrógeno líquido. Transcurrido el tiempo de destilación, se congeló totalmente el solvente destilado al balón de reacción y se lo degasificó por espacio de 20 minutos.

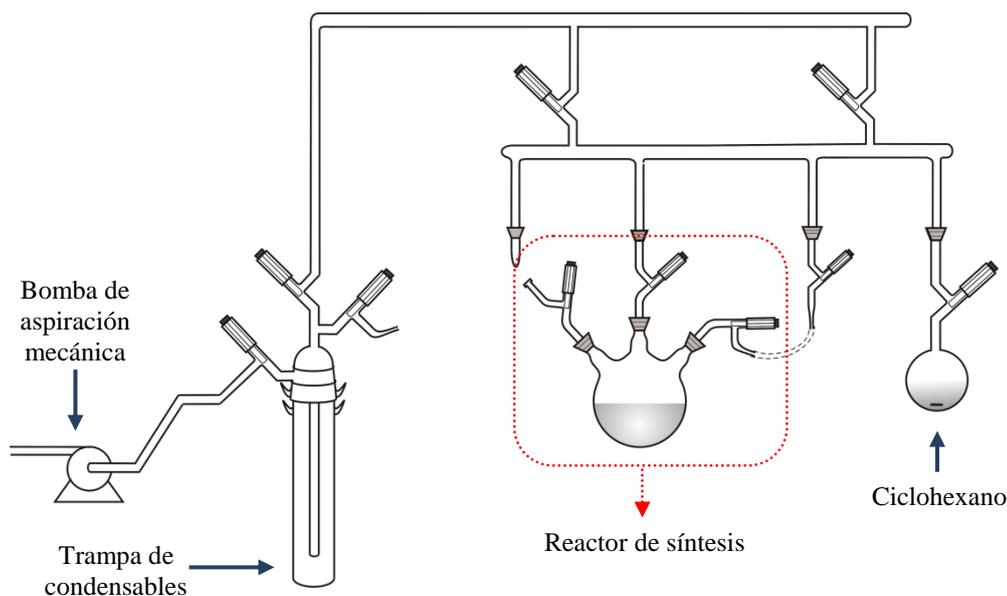


Figura 4.7 Esquema del sistema de vacío empleado en la síntesis de copolímeros bloque mediante conexiones de tipo Schlenk.

Transcurrido este tiempo, se cerró el robinete que comunica el reactor con la línea de vacío y se colocó el reactor en un recipiente con agua para descongelar el solvente. En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestra uno de los reactores usados en la síntesis de PS-*b*-PDMS luego de ser retirado de la línea de vacío. Para iniciar la reacción se inyectó $n\text{-BuLi}^+$ comercial (Sigma Aldrich), cuya concentración se determinó por reacción entre un volumen conocido de la solución comercial y estireno monómero (Sigma Aldrich). El valor de concentración obtenido fue de $C_{n\text{-BuLi}} = 0,67 \text{ M}$. A partir de este dato se calcularon los volúmenes necesarios de monómeros e iniciador para sintetizar los respectivos copolímeros.

La reacción se inició al adicionar un volumen conocido de estireno monómero previamente purificado (M) en el solvente destilado, abriendo el robinete (R) correspondiente, para que ingrese al balón de reacción (a). Se homogenizó el monómero en el solvente, y se inyectó un volumen conocido de $n\text{-BuLi}^+$ a través del séptum (I), observándose la aparición del color naranja característico de los aniones de poli(estiril)lito formados. La reacción se dejó continuar por espacio de 24 h a temperatura ambiente para lograr la conversión total del monómero.

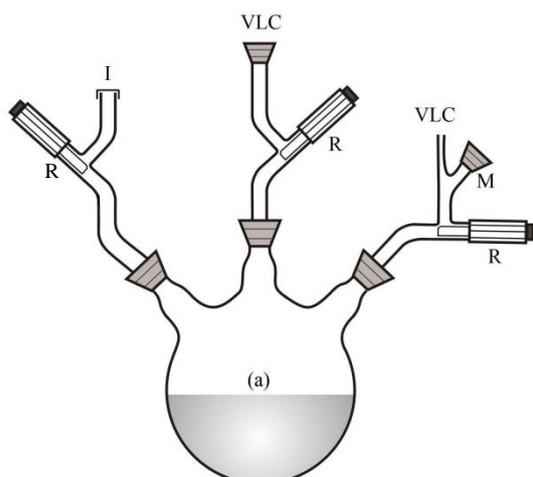


Figura 4.8 Esquema del equipo de polimerización de PS-*b*-PDMS. **Referencias:** (I): iniciador, (M): conexión de monómeros y solventes, (VLC): conexión a la línea de vacío, (R): robinetes y (a): reactor de síntesis.



Figura 4.9 Equipo de polimerización de copolímeros PS-*b*-PDMS mediante conexiones tipo Schlenk.

Una vez que el estireno monómero reaccionó completamente, se agregó el D₃ monómero para sintetizar así el copolímero dibloque. El procedimiento experimental empleado para obtener el bloque de PDMS fue similar al descrito en el Capítulo 3 para la síntesis de PDMS homopolímero. La reacción de copolimerización se finalizó por la adición de 2 a 3 mL de metanol, y el copolímero formado se recuperó por precipitación en metanol frío. Los copolímeros PS-*b*-PDMS obtenidos se secaron en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta peso constante, y se caracterizaron fisicoquímicamente.

4.3 Caracterización química de los copolímeros PS-*b*-PDMS modelo

La caracterización química de los copolímeros sintetizados se llevó a cabo empleando Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), Resonancia Magnética Nuclear de Protón (¹H-NMR) y Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

4.3.1 Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC)

Las masas molares promedio y la distribución de masas molares de los PS-*b*-PDMS obtenidos por síntesis aniónica en alto vacío (ES1 a ES5) se determinaron mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC) empleando un sistema constituido por

una bomba Waters 515 HPLC, un inyector y un refractómetro diferencial Waters modelo 410, equipado con tres columnas (Phenogel) de lechos mixtos y una pre columna de 5 μm (Phenomenex). Se empleó THF como solvente a 25 °C con un caudal de 1,0 mL/min. El equipo fue calibrado con estándares de poli(estireno) (Pressure Chemical) y se empleó un volumen de inyección de 200 μL . La masa molar de los copolímeros se calculó relativa a los valores de PS debido a que el valor de $d\eta/dc$ de PDMS en THF es aproximadamente cero (Ninago y col., 2009).

4.3.2 Resonancia magnética Nuclear ($^1\text{H-NMR}$)

La composición de los copolímeros obtenidos por síntesis aniónica en alto vacío (ES1 a ES5) se determinó por $^1\text{H-NMR}$. Los espectros de $^1\text{H-NMR}$ usados para calcular las fracciones molares y en masa de cada bloque se registraron a temperatura ambiente y 300 MHz en un equipo Bruker 300 empleando cloroformo deuterado (Aldrich) como solvente. Para los cálculos de las fracciones molares se emplearon el área de los H de los grupos CH_3 unidos al silicio en el dimetilsiloxano y el área correspondiente a los H de los grupos metileno y metino en el estireno. Los cálculos correspondientes a cada copolímero se presentan en el Anexo 3. En la tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos a partir del análisis empleando SEC y $^1\text{H-NMR}$. Los copolímeros están ordenados de acuerdo al contenido creciente de PDMS, expresado en fracción molar y másica (x_{PDMS} , w_{PDMS}). A excepción del copolímero denominado ES2, todos los PS-*b*-PDMS reportados en la tabla 4.1 muestran un índice de polidispersión (M_w/M_n) menor a 1,1 y que corresponden a los copolímeros obtenidos mediante síntesis aniónica. El incremento en la polidispersión del copolímero ES2 podría deberse a deficiencias en el proceso de purificación de alguno de los monómeros. En este caso, se utilizó un método de purificación del estireno monómero empleando hidruro de calcio y destilación en vacío. Sin embargo, para las otras experiencias, previa a la destilación en vacío, se agregó un paso de purificación adicional empleando di(butil)magnesio 1 M en heptano (Aldrich) como agente de limpieza (Hadjichristidis y col., 2000) (más detalles acerca de la purificación se presentan en el Anexo 2). De esta forma, se aseguró una mayor pureza del estireno monómero obteniéndose una menor polidispersidad en los copolímeros sintetizados. En la Figura 4.10 se muestran a modo de ejemplo los cromatogramas SEC para el PS homopolímero precursor y el respectivo copolímero (ES5). Puede observarse, en ambos casos, una estrecha distribución de masas molares.

Tabla 4.1 Masa molar promedio en número (M_n), índice de polidispersión (M_w/M_n), y fracción molar y másica (x_{PDMS} , w_{PDMS}) de los PS-*b*-PDMS sintetizados

Copolímero	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$M_w/M_n^{(a)}$	$x_{PDMS}^{(b)}$	$w_{PDMS}^{(b)}$
ES1	15.200	1,04	0,03	0,02
ES2	35.200	1,34	0,10	0,08
ES3	18.000	1,09	0,28	0,21
ES4	15.600	1,09	0,43	0,35
ES5	29.700	1,07	0,62	0,54

^(a) SEC en THF a 25°C.

^(b) Calculado a partir de los espectros ¹H-NMR

En la Figura 4.10 puede apreciarse también un claro corrimiento hacia la derecha del cromatograma correspondiente al copolímero respecto del homopolímero, que es una clara evidencia del aumento en la masa molar del polímero por la incorporación del D₃ monómero a la cadena de PS inicialmente formada.

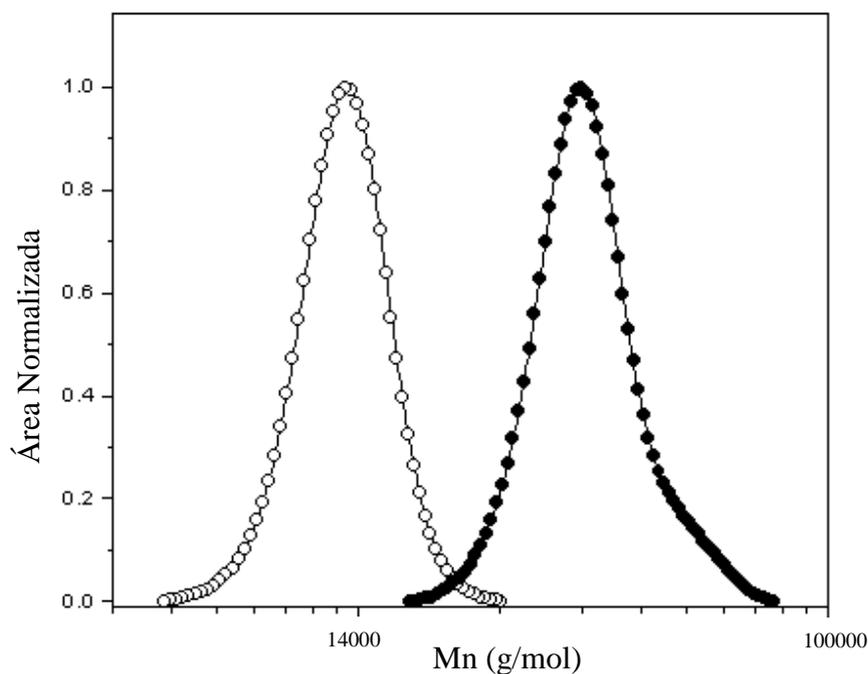


Figura 4.10 Cromatogramas SEC para el PS precursor y su correspondiente copolímero ES5.

Referencias: (O) PS homopolímero ($M_n = 13.700$ g/mol y $M_w/M_n = 1,05$) y

(●) PS-*b*-PDMS ES5 ($M_n = 29.700$ g/mol y $M_w/M_n = 1,07$).

4.3.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet® FTIR 520. Se prepararon películas por evaporación del solvente empleando soluciones al 1 % en peso en cloroformo, depositadas sobre una ventana de cloruro de sodio. Los espectros FTIR se registraron con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, y con una acumulación de 20 escanes bajo flujo constante de nitrógeno. En la Figura 4.11 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros FTIR de PS y PDMS homopolímeros y el correspondiente al copolímero ES1. Para el PDMS homopolímero pueden apreciarse bandas de absorción en 2.960 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los enlaces C-H de los grupos metilos. En 1.260 cm^{-1} se observa la señal correspondiente a las vibraciones fuera de fase de los enlaces Si-(CH₃)₂ y O-Si-O. En 1.093 cm^{-1} , 1.024 cm^{-1} y 800 cm^{-1} aparecen las bandas de absorción correspondientes a la vibración simétrica de los enlaces Si-O-Si y enlaces de vibración fuera de fase de los enlaces C-Si-C. Para el PS homopolímero se observa una banda de absorción a 3.026 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace =CH propia de los anillos aromáticos. Las vibraciones correspondientes al grupo metileno aparecen en 2.860 cm^{-1} y 2.930 cm^{-1} . También se observan bandas características del enlace C=C en 1.600 y 1.450 cm^{-1} de intensidad media débil de baja polaridad. La olefina monosustituída presenta una señal en 908 cm^{-1} correspondiente al enlace $\gamma_{\text{=CH}}$ y en 700 cm^{-1} se observa la señal atribuida a la deformación del anillo aromático.

Para el copolímero ES1 se pueden apreciar las bandas de absorción a 3.026 , 2.930 y 2.860 cm^{-1} correspondientes al bloque de PS, mientras que en 2.960 cm^{-1} aparecen las correspondientes a las vibraciones fuera de fase de los enlaces Si-(CH₃)₂ y O-Si-O del bloque de PDMS. A valores más bajos de números de onda (1.094 y 1.024 cm^{-1}), se pueden apreciar las bandas correspondientes a la vibración simétrica de los enlaces Si-O-Si y C-Si-C; a 908 cm^{-1} aparecen las señales características de la olefina monosustituída; y en 700 cm^{-1} se observa la deformación del anillo aromático.

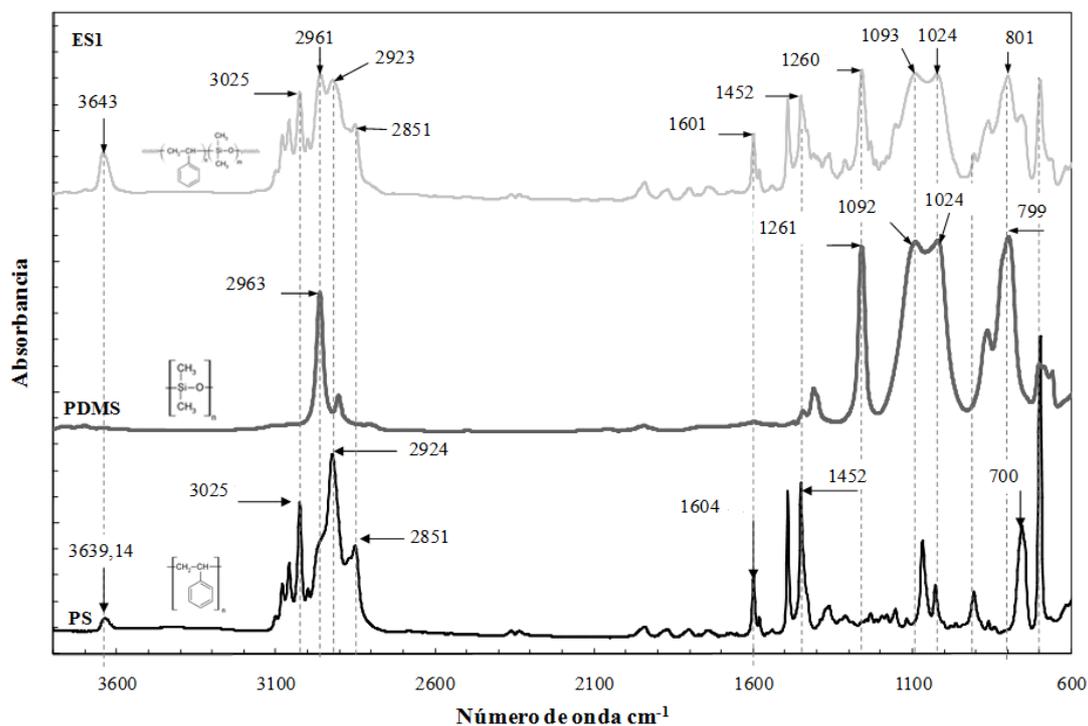


Figura 4.11 Espectros FTIR correspondientes al PS (negro, inferior), PDMS (gris oscuro, medio) y ES1 (gris claro, superior)

4.3.4 Curva de calibrado para el sistema poli(estireno)/poli(dimetilsiloxano)

Se prepararon mezclas físicas de PS y PDMS comerciales con el propósito de obtener una curva de calibrado que reflejara las variaciones en la absorbancia de bandas características a cada uno de los bloques. Por comparación entre los valores de absorbancias de estas bandas es posible conocer un índice de concentración de grupos funcionales y correlacionar este índice con el porcentaje en masa del bloque en cuestión en el copolímero. Para registrar los espectros de las mezclas físicas de polímeros y de los copolímeros sintetizados, se prepararon disoluciones midiendo un volumen definido de disolvente y una masa conocida de polímero. La solución resultante se colocó sobre una ventana de cloruro de sodio para obtener un delgado film de la mezcla que se usó en la obtención de la curva de calibrado. El análisis se llevó a cabo mediante el uso de un espectrómetro Nicolet® FTIR 520. Los espectros FTIR se registraron con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ y una acumulación de 20 escanes bajo flujo constante de nitrógeno. El análisis se basó en el seguimiento de la evolución de las bandas de absorción características del enlace Si-(CH₃)₂ que aparece en 1.260 cm^{-1} (característico del bloque de PDMS), y el enlace C=C que aparece en 1.600 cm^{-1} (correspondiente a los

anillos aromáticos del bloque de PS). Con los valores obtenidos, se calculó un número adimensional (m), que relaciona las alturas de las áreas de absorción de cada uno de los enlaces, según la expresión que se muestra a continuación:

$$m = \frac{A_{1260 \text{ cm}^{-1}}}{A_{1600 \text{ cm}^{-1}}} \quad (4.1)$$

donde A_{1260} corresponde al valor de absorbancia para el pico a 1.260 cm^{-1} ; y A_{1600} corresponde al valor de absorbancia del pico a 1.600 cm^{-1} .

Los valores de m así calculados se graficaron en función de la fracción en peso de PDMS en la mezcla, y los datos experimentales se ajustaron mediante el método de regresión lineal. Con la ecuación de ajuste obtenida, y los valores de m calculados para los copolímeros sintetizados, se determinó el contenido de PDMS en cada uno de ellos (w_{PDMS}).

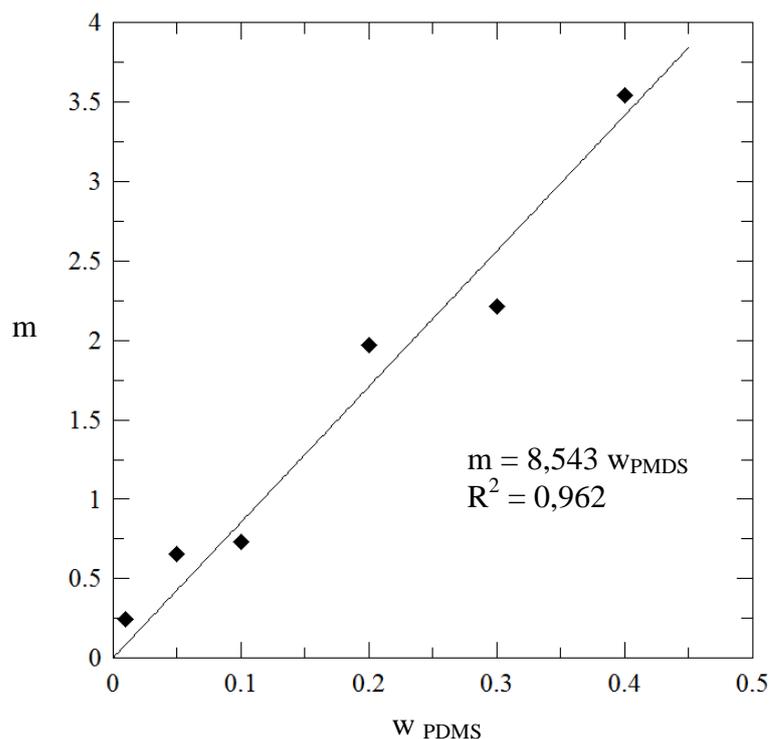


Figura 4.12 Curva de calibrado construida a partir de mezclas físicas de PS y PMDS comerciales.

Los símbolos (◆) corresponden a datos experimentales de los distintos films depositados en la ventana de NaCl, y la línea llena corresponde al ajuste lineal.

En la Figura 4.12 y en la Tabla 4.2 se muestran los valores usados para la construcción de la curva de m en función de w_{PDMS} para las mezclas físicas entre un PS comercial (PS LX HH 103) y un PDMS comercial (United Chemical Technologies, inc).

Tabla 4.2 Valores de m en las mezclas físicas PS/PDMS estudiadas

m_{PS} (g)	m_{PDMS} (g)	$w_{PDMS}^{(a)}$	$A_{1260}^{(b)}$	$A_{1600}^{(b)}$	$m^{(b)}$
4,95	0,05	0,01	0,017	0,073	0,242
4,75	0,25	0,05	0,105	0,160	0,656
4,50	0,50	0,1	0,163	0,222	0,734
4,00	1,00	0,2	0,581	0,295	1,969
3,50	1,50	0,3	0,0851	0,038	2,216
3,00	2,00	0,4	0,358	0,101	3,544

^(a) Fracción en peso de PDMS en la mezcla física

^(b) Valor calculado a partir de la ecuación 4.1

A partir de la curva de calibrado y la relación de las altura de los picos correspondientes 1.260 y 1.600 cm^{-1} en los espectros infrarrojos de los copolímeros sintetizados, se determinó la fracción en masa de PDMS (w_{PDMS}) (Tabla 4.3). Las fracciones en masa (w_{PDMS}) calculadas mediante FTIR presentaron valores en muy buen acuerdo con las obtenidas mediante $^1\text{H-NMR}$.

Tabla 4.3 Caracterización química de los PS-*b*-PDMS sintetizados mediante análisis FTIR

Muestra	$w_{PDMS}^{(a)}$	$A_{1260}^{(b)}$	$A_{1600}^{(b)}$	$m^{(b)}$	$w_{PDMS}^{(b)}$
ES1	0,02	0,03	0,22	0,14	0,02
ES2	0,08	0,19	0,29	0,65	0,07
ES3	0,21	0,65	0,37	1,76	0,20
ES4	0,35	0,91	0,33	2,75	0,32
ES5	0,54	1,61	0,35	4,60	0,53
ES1*	---	0,39	0,15	2,57	0,30
ES2*	---	1,05	0,23	4,63	0,54

^(a) Valores calculados por $^1\text{H-NMR}$

^(b) Valores calculados con la curva de calibración mediante FTIR

* Copolímeros PS-*b*-PDMS obtenidos mediante conexiones Schlenk

4.4 Caracterización morfológica de los copolímeros PS-*b*-PDMS modelo mediante difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS)

4.4.1 Difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS)

Las propiedades de los materiales nano-estructurados dependen del tamaño de los dominios formados a escala nanométrica. Una de las técnicas más utilizada para caracterizar morfológicamente éstos materiales es la difracción de rayos X de bajo ángulo (*Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS). Esta técnica requiere un material con densidad electrónica heterogénea a escala nanométrica, que permita obtener información relevante de la forma, tamaños y distribución de tamaños de la superficie analizada. Las medidas proveen información relevante si el radio promedio analizado es del orden de 5 a 500 veces la longitud de onda de la radiación utilizada.

Ensayos de difracción de rayos X en tiempo real se llevaron a cabo en el European Synchrotron Radiation Facility, (ESRF, Grenoble, Francia), empleando la línea BM16, la cual puede trabajar en dos configuraciones experimentales independientes (A y B). La configuración A está especializada en cristalografía macromolecular; y la configuración B en la difracción/dispersión de rayos X en materiales no cristalinos. Esta última configuración fue la elegida para el estudio de los materiales sintetizados en esta Tesis. Los patrones de SAXS se registraron con una cámara Marc-CCD (1.024 x 1.024 píxeles) usando una longitud de onda, $\lambda = 0,09795$ nm, y una separación desde la muestra al detector de 5,95 m. También se registraron los patrones de rayos X de gran ángulo (WAXS) usando un detector SAXS-WAXS instalado en simultáneo con el detector para SAXS (Rueda y col., 2006). El tiempo de exposición se estableció en 2 segundos. Debido al tiempo de lectura y almacenamiento de los dos detectores, pudo obtenerse un máximo de cuatro patrones SAXS-WAXS por minuto. Las muestras (en polvo) se compactaron entre dos láminas de papel de aluminio (colocadas dentro de placas calefactoras Linkam) y se les aplicaron dos ciclos de calefacción-refrigeración desde 30 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las muestras se mantuvieron a 200 °C durante 2 minutos en el primer ciclo, y 1 hora en el segundo ciclo. Los patrones de difracción obtenidos fueron corregidos por sustracción de la línea de base e intensidad del haz de luz incidente.

El patrón WAXS obtenido confirmó el carácter amorfo de estos materiales. Los resultados del análisis por SAXS se integraron para conseguir los correspondientes perfiles

de intensidad como una función del vector q ($q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$). Se midió la posición máxima del vector q (q_{\max}) para el conjunto de patrones de cada experiencia. La longitud de correlación (L) permitió obtener información relativa de las diferentes fases, y se obtuvo por derivación del vector q_{\max} de acuerdo a la ecuación: $L = 2 \pi/q_{\max}$. Una vez finalizada la segregación de fases y el auto-ensamblado de los dominios en los copolímeros, se determinó la longitud de correlación (L), longitud del espaciado de los dominios (llamando L_1 a la longitud correspondiente a estructuras lamelares, L_{10} a estructuras cilíndricas empaquetadas hexagonalmente y L_{110} a estructuras cúbicas centradas en el cuerpo).

Una vez finalizadas las experiencias realizadas en el ESRF, se registraron nuevos patrones SAXS empleando un equipo Bruker Nanostar con tratamiento térmico. Se empleó una fuente de rayos X, con una intensidad de 1,5 kW (Kristalloflex 760) equipado con un tubo de Cu operado a 35 mA y 40 kV. La intensidad de dispersión y los patrones obtenidos se registraron con un sensor de posición bidimensional (Bruker AXS) con una resolución de 512 x 512 píxeles. Los patrones de dispersión de la zona isotrópica se promediaron para generar los perfiles de intensidad de salida (I), que se graficaron vs los vectores de dispersión (q). Los patrones de intensidad de dispersión fueron corregidos para cada área obtenida por comparación con un patrón. Esto permitió extender el rango de análisis del vector de dispersión (q) hasta $1,8 \text{ nm}^{-1}$, que es un valor mayor al usado en el BM16 ($q = 0,8 \text{ nm}^{-1}$). El máximo valor obtenido para el vector de dispersión $q = 0,8 \text{ nm}^{-1}$ sería relativamente bajo para afirmar que pudo desarrollarse alguna morfología en las muestras ensayadas, es por ello que se llevó a cabo un análisis cuantitativo de los perfiles obtenidos por SAXS, los cuales fueron ajustados con expresiones analíticas empleadas en funciones de dispersión. Las funciones de dispersión usadas para describir los datos experimentales fueron las desarrolladas por Förster y col. (2005), donde se considera la contribución de la estructura y el factor de forma. La metodología usada por Förster para calcular la intensidad de dispersión se basa en la disociación de la distribución espacial de partículas con respecto a la distribución de tamaño de las partículas. Una descripción más detallada de las funciones de dispersión se encuentra disponible en la siguiente dirección <http://www.chemie.uni-hamburg.de/pc/sfoerster/software.html>. De acuerdo con este desarrollo, la intensidad de dispersión experimental puede ser descrita por la siguiente expresión:

$$I(q) = (b_1 - b_2)^2 \rho_N P(q) S(q) \quad (4.2)$$

Donde b_i es la longitud de difusión de la fase i , ρ_N es la densidad del número de partículas, $P(q)$ es el factor de forma, y $S(q)$ corresponde al factor de estructura. Las expresiones para el factor de forma deben tener en cuenta las distribuciones de tamaño de las partículas que se caracterizan por un tamaño coherente del dominio (D), su polidispersidad (PD) y su forma. El factor de estructura $S(q)$ se determina para una dada zona del patrón de intensidad, con una dimensión de celda unidad determinada a partir de la posición de los picos de difracción de Bragg. Además éste factor se modifica cuando se produce una separación de los dominios por efecto de la temperatura (Föster y col., 2005).

4.4.2 Separación de fases en copolímeros PS-*b*-PDMS modelo por efecto de la temperatura

Los copolímeros sintetizados en alto vacío (ES1 a ES5) se caracterizaron usando modelos 2D-SAXS, los cuales revelaron el carácter isótropo de todas las muestras. Por lo tanto, los perfiles de intensidad SAXS en función de q se obtuvieron por integración radial en todo el rango (0 a 360°). La Figura 4.13 muestra una selección de los perfiles SAXS observados a diferentes temperaturas para las muestras ES2, ES3, ES4 y ES5 durante el ciclo de calentamiento inicial. Debido a la naturaleza de las muestras (polvo a temperatura ambiente), los patrones SAXS mostraron una dispersión continua fuerte. Todas las muestras excepto ES1 mostraron un máximo y la ausencia de reflexiones de orden superior (una fase). La existencia de un máximo débil y perfiles anchos de SAXS se deben a fluctuaciones en la concentración, donde ocurren los denominados fenómenos de pre-transición del estado desordenado (Anderson y col., 1974, Strobl, 2007). Al aumentar la temperatura, la dispersión observada continúa disminuyendo para bajos valores de q , mientras que el pico máximo en los perfiles SAXS presentó mejor definición a temperaturas más altas. Este efecto podría deberse a que por encima de la temperatura de transición vítrea del bloque de PS ($T_g \approx 100$ °C) aumenta la movilidad de las cadenas.

Todos los copolímeros analizados (excepto ES1) se auto-organizaron en morfologías nano-estructuradas, como lo revela la transformación del pico principal en uno más agudo y, en algunos casos, con reflexiones de orden superior (Fig. 4.13).

A partir del primer máximo observado pudo calcularse la longitud de correlación del primer pico $L_1 = 2 \pi/q_{\max}$. La Figura 4.14 muestra la variación de esta longitud de correlación, L_1 , durante el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento. Todas las gráficas

presentaron características comunes, que podrían explicarse al tener en cuenta la composición de los bloques que constituyen el copolímero y la temperatura de transición vítrea del PS.

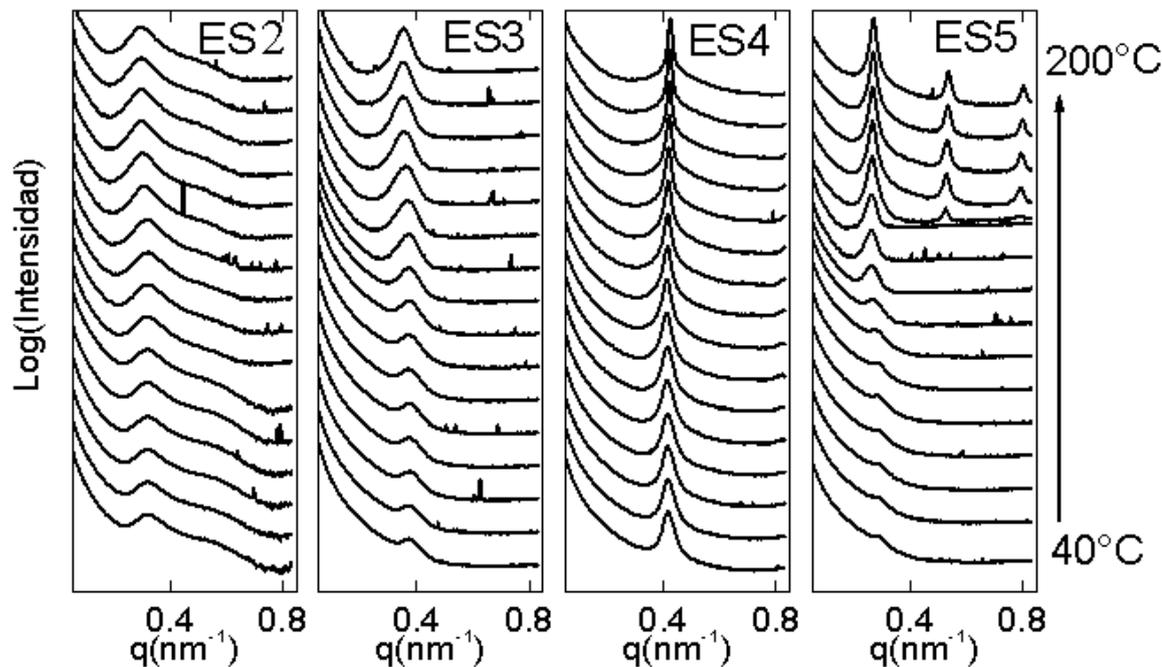


Figura 4.13 Evolución de los patrones de difracción SAXS a diferentes temperaturas, para las muestras ES2, ES3, ES4, y ES5. Se empleó un incremento de la temperatura de 10 °C para cada ensayo desde 40 a 200 °C con un tiempo de exposición de 2 s.

Asimismo debemos considerar la naturaleza amorfa del bloque de PDMS para todo el rango de temperaturas estudiado, por lo que es de esperar que la capacidad de segregación de los bloques inmiscibles y el proceso de auto-ensamblaje se vea favorecido por un mayor movimiento de las cadenas (Russell y col., 2007). En cuanto al tratamiento térmico mostrado en la Figura 4.14, particularmente para las muestras con menor concentración de PDMS en el copolímero (ES2 y ES3), la longitud de coherencia se mantuvo constante (durante la etapa de calentamiento) para temperaturas menores a la T_g del bloque vítreo de PS. Por encima de la T_g se produce un aumento rápido de L_1 alcanzando un máximo alrededor de 160 °C. Para temperaturas más altas, L_1 permanece casi constante para ES2, pero disminuye para ES3. Durante el enfriamiento, L_1 se mantiene constante para ES2 en contraste con el aumento observado en ES3 hasta llegar a temperaturas de alrededor de 110 °C. Por debajo de esta temperatura, L_1 disminuye ligeramente. Para ES4 y ES5 (con mayor concentración de PDMS) se observa un aumento continuo de la longitud de

correlación durante el calentamiento hasta temperaturas de alrededor de 100 °C; luego, L_1 disminuye de forma constante al incrementarse la temperatura. Durante el enfriamiento, los valores de L_1 aumentan de forma similar o un poco mayor a los observados en la etapa de calentamiento, alcanzando los valores máximos alrededor de los 80 a 100 °C. Por debajo de esta temperatura, L_1 disminuye debido principalmente a la solidificación parcial de la muestra.

Después del primer ciclo de calentamiento-enfriamiento, la longitud de correlación parece ser mayor que la inicial para todas las muestras investigadas. Para explicar el comportamiento estable de L_1 durante la etapa de enfriamiento y posterior calentamiento de la muestra ES2, es importante tener en cuenta que el diagrama de fases de los copolímeros bloque de PS-*b*-PDMS es asimétrico en las fronteras (Chu y col., 1995).

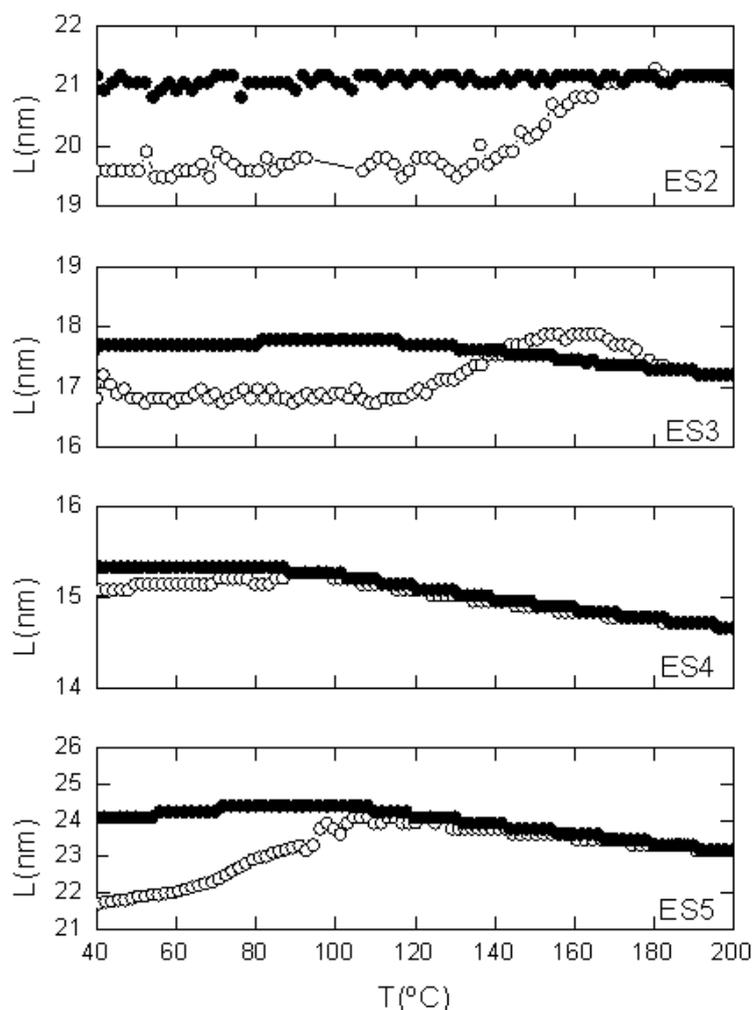


Figura 4.14 Variación de la longitud de correlación (L_1) derivada del primer máximo de SAXS con la temperatura durante el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento.

Referencias. (O) calentamiento y (●) enfriamiento.

De acuerdo con el diagrama de fases, ES2 debería exhibir un estado desordenado. Sin embargo, la presencia de dos hombros en el diagrama SAXS (Figura.4.13) indican que, en cierta medida, existe un orden imperfecto en este copolímero, que corresponde a una geometría cúbica centrada que no está bien desarrollada, o que existe más de una longitud de correlación del estado de desorden debido a la mayor polidispersión de la muestra. Después del primer ciclo de calentamiento-enfriamiento aplicado, se obtuvieron morfologías bien definidas. Para comprobar la estabilidad de las morfologías obtenidas se aplicó un segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento manteniéndose la muestra a 200 °C durante 1 hora. De los resultados analizados se pudo observar que los valores de L_1 antes y después del segundo ciclo de calentamiento-enfriamiento son muy similares, lo que es indicativo de la estabilidad de la morfología desarrollada.

4.4.3 Efecto de la composición sobre la morfología en copolímeros PS-*b*-PDMS modelo

Todas las muestras analizadas en el ESRF se estudiaron en un amplio rango de SAXS, para obtener más información acerca de la morfología desarrollada con los tratamientos térmicos. Los resultados se presentan en la Figura 4.15. Para ES5, además de las tres reflexiones observadas en la Figura 4.14, se observa una nueva reflexión en $q = 4 q_1$, que confirma la morfología lamelar. Para la muestra ES4, se observan claramente tres reflexiones, la primera en $q_1 = 0,42 \text{ nm}^{-1}$, la segunda en $2 q_1$ y la tercera en $\sqrt{7} q_1$. Esta última reflexión descarta la presencia de la estructura lamelar, indicando que la morfología corresponde a cilindros empaquetados hexagonalmente. Por lo tanto, atendiendo a la fracción en volumen de PDMS (Tabla 4.4), se propone la presencia de cilindros de PDMS dispersos en una matriz de PS, lo que concuerda con resultados anteriormente reportados en la literatura (Chu y col., 1995). En el caso de la muestra ES3 se observan hasta cuatro reflexiones en las posiciones $q_1 = 0,35 \text{ nm}^{-1}$, $\sqrt{3} q_1$, $\sqrt{7} q_1$ y $\sqrt{9} q_1$, respectivamente. Por lo tanto la morfología obtenida en el tratamiento térmico corresponde a un empaquetamiento hexagonal de cilindros de PDMS en la matriz de PS. Al comparar los patrones SAXS para ES3 y ES4 (empaquetamiento hexagonal), se observa la ausencia de algunos picos esperados, el segundo pico en $\sqrt{3} q_1$ (para la muestra ES4) y el tercero en $2 q_1$ (para la muestra ES3). Esto puede explicarse considerando el factor de forma de los cilindros obtenidos en cada muestra.

Para obtener una información más detallada de las diferentes morfologías, se analizaron los resultados de SAXS presentados en la Figura 4.15 mediante el ajuste de las curvas experimentales con expresiones analíticas para funciones de dispersión (Förster y col., 2005). Los ajustes se presentan en la Figura 4.15 como líneas continuas.

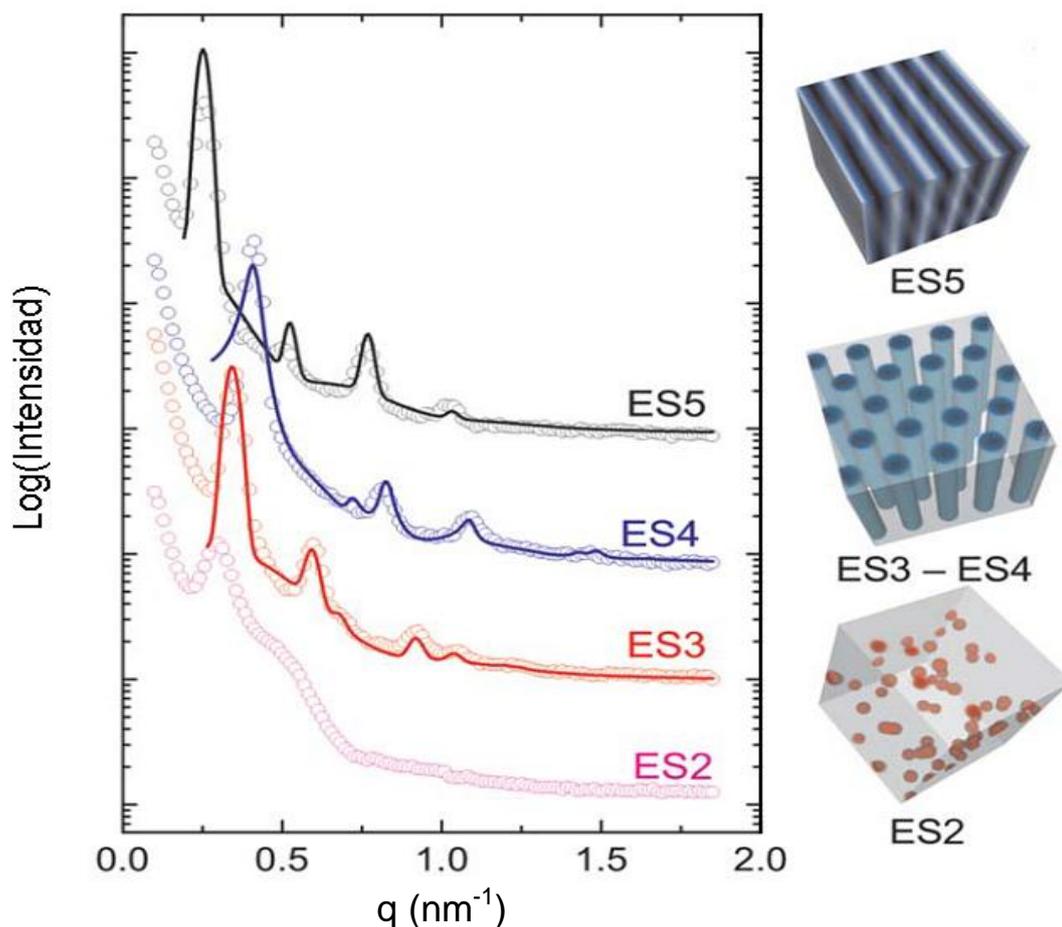


Figura 4.15 Perfiles de dispersión SAXS de los copolímeros a temperatura ambiente. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de los datos experimentales a las funciones de dispersión propuestas por Förster y col. (2005). A la derecha se representan esquemáticamente las diferentes morfologías desarrolladas para cada una de las muestras.

Los parámetros obtenidos del ajuste de los datos de SAXS para las muestras que desarrollaron algún tipo de estructura se detallan en la Tabla 4.4 siendo a la constante media reticular, y σ_a su desviación estándar; D el tamaño del dominio; R el tamaño característico de la dispersión de objetos (radio del cilindro de PDMS para las muestras ES3 y ES4, y el espesor medio lamelar de un componente para el caso de la muestra ES5), σ_R su desviación estándar y $\phi_{\text{PDMS}}^{\text{cal}}$ la fracción de PDMS en volumen teórico calculado a

través de este. Para poder comparar los resultados con los obtenidos anteriormente por ¹H-NMR se incluyó la fracción volumétrica calculada para cada muestra y la obtenida por el modelo para los diferentes copolímeros. Como se observa en la Tabla 4.4 los ajustes proporcionan una buena estimación de la fracción en volumen de PDMS en las muestras.

Mediante el uso de los parámetros de solubilidad, Chu et al. (1995) realizaron una estimación aproximada del parámetro de interacción χ para el sistema PS-*b*-PDMS. En el sector cercano a la temperatura de transición vítrea del PS (~ 100 °C), los autores encontraron que $\chi \sim 0,3$ (valor similar a lo reportado por Nose (1995), quien obtuvo un valor de $\chi \sim 0,37$). En función de los valores reportados en la literatura se realizó una estimación de los valores de χN encontrándose en el rango de 40 a 100.

De acuerdo con la teoría del campo promedio (MFT), en ausencia de fluctuaciones, para copolímeros de bloque simétricos ($f = 0,5$), el valor χN para la separación en microfases es 10,5 (Matsen y col., 1996). En el caso de copolímeros bloque que presentan asimetría, si se tienen en cuenta las fracciones volumétricas (Tabla 4.4), la MFT predice la segregación de fases (orden-desorden) desde valores de $\chi N > 120$ para el copolímero más asimétrico (ES1) hasta $\chi N \sim 11$ para el copolímeros más simétrico (ES5). A excepción de la muestra ES1 (desordenada), este cálculo aproximado indica que el resto de los copolímeros sintetizados (ES2 a ES5) deben separarse en microfases, presentando una segregación de fases fuerte a temperaturas cercanas a los 100 °C.

Tabla 4.4 Morfología de los copolímeros PS-*b*-PDMS modelo obtenida mediante SAXS

Copol.	w_{PDMS}	Φ_v^a (PDMS)	Morfol.	a (nm)	σ_a (nm)	D (nm)	R (nm)	σ_R	Φ^{cal} (PDMS)	χN^b
ES 1	0,02	0,02	Desordenada	--	--	--	--	--	--	53,5
ES2	0,08	0,08	BCC- desordenada?	--	--	--	--	--	--	128,4
ES3	0,21	0,23	Cilindros	20,9	1,80	120,0	5,3	0,17	0,24	49,2
ES4	0,35	0,37	Cilindros	17,6	0,13	79,3	6,0	0,14	0,42	43,8
ES5	0,54	0,56	Lamelas	24,4	1,85	140,0	6,8	0,13	0,55	104,4

^a Calculado de acuerdo a las densidades de cada bloque (Fetters y col., 1994)

^b Fuerza de segregación calculada a 100 °C

De acuerdo a los cálculos de la MFT, el copolímero bloque ES2 debería presentar una transición (desorden-orden) llegando a un ordenamiento cúbico centrado en el cuerpo (BCC) para $\chi N \sim 70$. En este caso, considerando $\chi \sim 0.3$, el valor estimado de χN es aproximadamente 100, es decir, este polímero debe auto-ordenarse a una temperatura cercana a los 100 °C. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, los patrones SAXS para esta muestra no muestran una clara evidencia de una estructura del tipo BCC.

El comportamiento de fases en copolímeros bloque en PS-*b*-PDMS ha sido reportado en la literatura (Rosati y col., 1998 y 2000). Sin embargo, no se ha realizado un estudio completo y exhaustivo en tiempo real de la evolución de la nanoestructura de los copolímeros en función de la temperatura utilizando SAXS. La fuerza de la segregación es una magnitud crucial en la separación en microfases en copolímeros bloque, la cual puede estimarse a través del producto χN . Para llevar a cabo los cálculos, no se consideró necesario estimar los valores de los parámetros de interacción χ , ya que existen en la literatura estimaciones aproximadas de este parámetro (Chu y col., 1995, Nose, 1995). Mediante el uso de los valores de χ para el sistema PS-PDMS a 100 °C, y con el grado de polimerización de cada muestra se calculó la fuerza de segregación de cada copolímero. Los valores obtenidos se muestran en la última columna de la Tabla 4.4. En todos los casos, los elevados valores de fuerza de segregación demuestran la fuerte incompatibilidad entre los segmentos de PS y PDMS. También se estudió el comportamiento de las muestras con bajo contenido de PDMS, ES1 y ES2. Para el copolímero con menor contenido de PDMS (ES1), la estructura sigue siendo desordenada para todo el rango de temperaturas explorado. A pesar de la incompatibilidad termodinámica entre los bloques, la fracción de PDMS es muy pequeña y la muestra permanece en el estado desordenado. La fracción volumétrica del bloque de PDMS para la muestra ES1 es de 0,02, para esta fracción en volumen, el valor crítico χN para una transición orden-desorden es de $(\chi N)_{ODT} \approx 200$. Teniendo en cuenta la asimetría de los segmentos y las fluctuaciones (Matsen y col., 1996), el diagrama de fase de equilibrio predice una estructura desordenada para ES1 debido a que el valor de χN obtenido (≈ 50) es menor que el crítico, por lo que este copolímero debería permanecer desordenado en el rango de temperaturas estudiado. Por el contrario, la muestra ES2 presenta un hombro en los perfiles SAXS correspondientes a la separación típica de una celda unidad BCC, donde las esferas de PDMS se encuentran dispersas en una matriz de PS (Fig. 4.15). Debido a la baja intensidad de las reflexiones de orden superior, se podría suponer que el ordenamiento no se ha desarrollado completamente. Por

otra parte, se debe tener en cuenta que este copolímero posee una mayor polidispersidad ($M_w/M_n = 1,34$).

La fracción volumétrica de PDMS en la muestra ES2 es 0,1. Para esta fracción volumétrica corresponde un valor crítico de $(\chi N)_{ODT} \sim 50$. Para este copolímero, y de acuerdo con los datos $\chi N \approx 120$, por lo que debería esperarse una estructura del tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Considerando la asimetría del sistema y las fluctuaciones, el diagrama de fases de equilibrio aún predice una estructura del tipo BCC.

Desde el punto de vista básico, el estudio del diagrama de fases para este sistema en particular es importante para poder conocer los mecanismos básicos que conducen a la fuerte asimetría. Los diagramas de fase teóricos se determinan a través de la teoría del campo promedio (MFT), donde se considera que los copolímeros en bloque poseen simetría (el diagrama de fase es simétrico respecto a $f = 0,5$). La asimetría en el copolímero puede ser calculada a partir de un parámetro de asimetría definido por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \frac{v_A}{v_B} \left[\frac{Rg_B}{Rg_A} \right]^2 \left(\frac{M_A}{M_B} \right) \quad (4.3)$$

Donde v_i , Rg_i , y M_i representan el volumen específico, el radio de giro, y la longitud de la cadena para el bloque i , respectivamente. Estimando el valor de ε con los datos experimentales (Vavasour y col., 1993, Fetters y col., 1994) se encontró un valor de $\varepsilon \sim 1,05$ para los copolímeros PS-*b*-PDMS, en acuerdo con los resultados de Chu y col. (1995). Debido a que los valores obtenidos presentan una ligera asimetría alrededor de $f = 0,5$ se debería continuar con el estudio para poder explicar el carácter asimétrico que presenta el diagrama de fases experimental.

4.5 Microscopía de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscopy*, AFM)

Los copolímeros bloque muestran la capacidad de auto-ensamblarse en una gran variedad de morfologías en masa, por lo tanto pueden emplearse en la construcción y desarrollo de materiales con configuraciones determinadas que permiten un mayor aprovechamiento de la energía (Lazzari y col., 2006). La forma y el tamaño de la auto-organización puede ser adecuadamente controlada a través de una serie de factores, tales como la longitud de uno de los bloques, la naturaleza química, y el tipo de disolvente utilizado en la preparación de la solución (Hamley, 2005). Los resultados en este campo

han dado lugar al desarrollo de estrategias inteligentes para la preparación de nanomateriales con superficies heterogéneas y orientación controlada de los dominios que conforman el copolímero a lo largo de toda la superficie. Por ejemplo, pueden obtenerse copolímeros bloque auto-ensamblados a partir de películas delgadas preparadas por spin-coating de copolímeros disueltos en un solvente no selectivo, o sistemas pre-organizados tales como micelas, cilindros, etc. de copolímeros disueltos en solventes selectivos para uno de los bloques (Riess, 2003). Las películas delgadas de copolímeros basados en siloxano, y los copolímeros PS-*b*-PDMS en particular presentan propiedades muy interesantes para ser usados en nanolitografía. Como ya se mencionó en la sección anterior, el elevado valor del parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) es un factor determinante para determinar el grado de ordenamiento y la capacidad de segregación de las fases que componen el copolímero mediante el empleo de películas que facilitan la formación de morfologías bien definidas, entre otras ventajas. Además, en este sistema, la presencia de silicio (Si) en la cadena de PDMS le proporciona a dicho bloque una resistencia apreciable a la degradación lo que facilita la transferencia de este patrón a otro material subyacente (Jung y Ross, 2007). Para el estudio mediante AFM se eligió al copolímero ES3 que presentaba una morfología cilíndrica en masa y se prepararon películas delgadas por la técnica de spin-coating, empleando diferentes disolventes (ciclohexano, tolueno y THF) y soluciones del copolímero al 1 % en peso. Las soluciones obtenidas se colocaron sobre un soporte de silicio (Si) de 10 x 10 mm, con una capa de óxido nativo previamente sometido a procedimientos estándar de limpieza, empleando una velocidad de rotación de 3000 rpm durante 1 minuto. Las películas delgadas de copolímero obtenidas fueron luego tratadas térmicamente (recocido) a 150 °C durante 12 horas. Las mediciones de microscopía de fuerza atómica (AFM) se realizaron empleando un equipo AFM multimodo (Nanoscope IIIa), obteniéndose tanto la topografía (perfil de la superficie) como las diferencias de fase (arreglo de los dominios en la superficie). Los datos obtenidos fueron procesados utilizando el software WSxM[®] de Nanotec Electrónica. Se estudió la superficie de las películas delgadas depositadas en los soportes de Si sin tratamiento las cuales exhibieron superficies lisas, tanto en la topografía como en el análisis de fase (resultados no mostrados). Tal observación sugiere que la separación en microfases condujo probablemente a estructuras con una orientación en el plano y superficies homogéneas. Aunque los sistemas PS-*b*-PDMS mostraron un alto valor de χ que favorecen la auto-organización (Jung y col., 2007), las películas obtenidas no mostraron ningún tipo de arreglo. Debido a esto se ensayaron las películas delgadas

preparadas a partir de soluciones de THF, y luego sometidas a un termo-recocido a 150 °C durante 12 h (Figura 4.16 (a-c)), o tratadas posteriormente con vapor de *n*-heptano durante 12 h a temperatura ambiente (Figura 4.16 (d-e)).

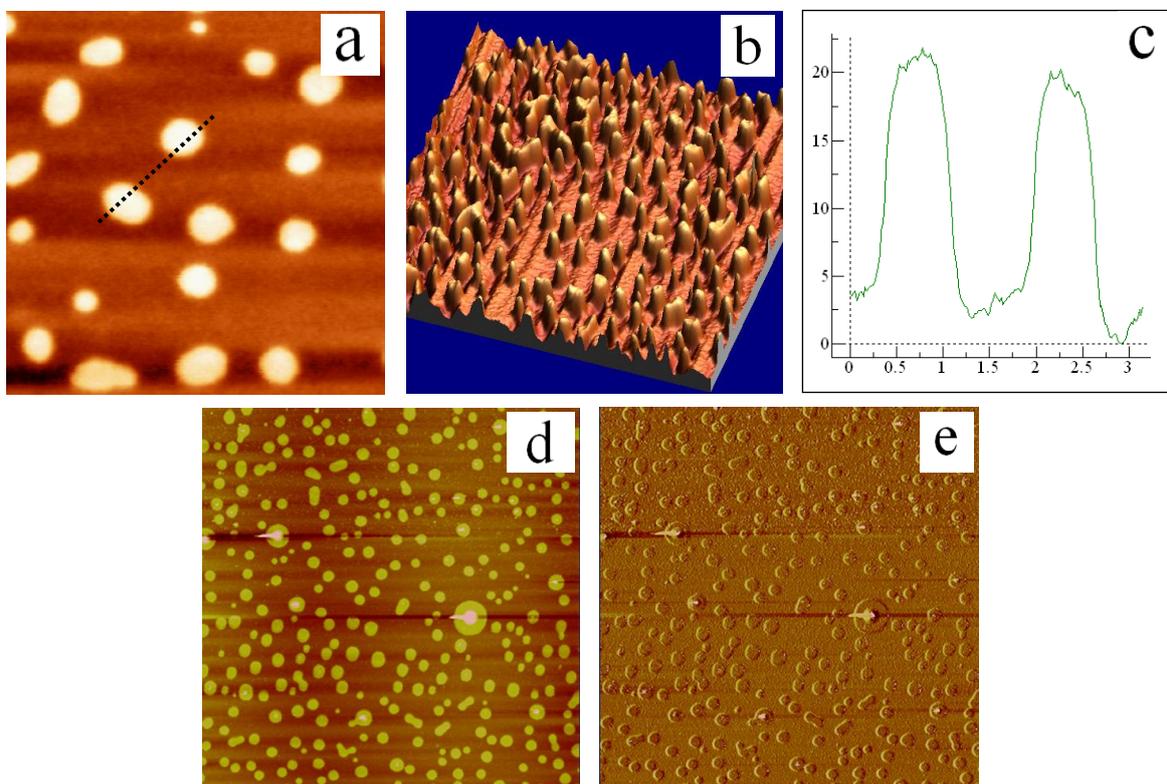


Figura 4.16 Imágenes AFM de películas delgadas de PS-*b*-PDMS. **Referencias:** (a) spin-coating en THF y termo-recocido a 150 °C durante 12 h (topografía, 7 μm x 7 μm , escala z: 11 nm), (b) imagen en 3D de la misma muestra (20 μm x 20 μm), (c) gráfico del perfil explorado en (a) (la línea de puntos indica el camino de corte (las escalas de x e y está en μm y nm, respectivamente), (d) spin-coating a partir de tolueno y posterior tratamiento con vapor de *n*-heptano a temperatura ambiente (topografía, 50 μm x 50 μm , escala z: 50 nm) y (e) análisis de fase de (d), escala z: 10 nm.

Las estructuras tipo isla obtenidas (Figura 4.16 b) presentaron un diámetro en la base de ~ 700 nm y una altura sobre la superficie de ~ 20 nm (Figura 4.16 c), independientemente de las condiciones experimentales usadas. La altura característica podría, en principio, estar directamente relacionada con el tamaño de los bloques completamente estirados (~ 36 nm para PS y 14 nm para PDMS), siendo su ancho en la base comparativamente mayor, lo que implica que tales protuberancias tienen, probablemente, una estructura interior más compleja. Por otra parte, en todas las mediciones, el escaneo de imágenes de fase reveló que la composición de la película superficial es homogénea (Figura 4.16 e). Tal

comportamiento podría sugerir un arreglo de cilindros de PDMS orientados perpendicularmente a la superficie, con segmentos de PDMS también extendidos en la interfase aire-película, ya que el PDMS tienen una energía superficial mucho menor que el PS (Wu y col., 2007). De hecho, la presencia de PDMS en la superficie se ve favorecida por el *n*-heptano, ya que éste es un solvente selectivo para el PDMS. La existencia de orden estructural en la mayor parte de las películas, y la distribución de elementos en la superficie se están analizando por otras técnicas como difracción de rayos X de ángulo razante (GISAXS) y espectroscopía de rayos X de fotoelectrones (XPS).

4.6 Morfología de copolímeros PS-*b*-PDMS modelo en distintos solventes

La producción de nanoestructuras multifuncionales complejas y estables es, sin duda, uno de los mayores retos en el campo de las estructuras auto-ensambladas (Bates y col., 1990, Allen y col., 1999, Discher y col., 2000, Lodge y col., 2002, Bucknall y col., 2003, Ikkala y col., 2003, Ober y col., 2009, Giacomeli y col., 2010). Un método de síntesis, que permita obtener diferentes bloques, con una distribución ordenada, constituye uno de los parámetros de diseño más importante, lo cual puede lograrse mediante el empleo de técnicas de polimerización aniónica controlada. Esta versatilidad puede ser ampliada manipulando las interacciones polímero-polímero y polímero-disolvente durante el proceso de formación de los coloides de asociación que forman las micelas. Las micelas de copolímeros son el resultado de un complejo equilibrio de fuerzas que se oponen (Hamley, 2005). La primera fuerza motriz responsable de la formación de estructuras autoensambladas corresponde a la atracción entre los bloques insolubles, y se relaciona con la energía interfacial entre el solvente y las cadenas del material insoluble que induce a la agregación y, en consecuencia, a la reducción en la energía libre. La segunda, se refiere a la repulsión entre los bloques solubles que limita el tamaño de los agregados y provoca la extensión de las cadenas de polímero. Por esta razón, aumenta la energía libre del sistema (Hamley, 2005, Duxin y col., 2008). Experimentalmente, este equilibrio termodinámico puede ser alterado al cambiar el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) entre el bloque que actúa como núcleo y el disolvente empleado, como así también mediante la modificación del tamaño y/o la naturaleza de los bloques del copolímero (Bates y col., 1990, Allen y col., 1999, Riess, 2003, Hamley, 2005, Lazzari y col., 2006, Duxin y col., 2008). Como resultado de esta variación, las características estructurales de las micelas, el número de agregación, la concentración micelar crítica, el radio hidrodinámico, su núcleo y la

conformación de las cadenas dependerá del tipo de copolímero y del solvente empleado. En sistemas altamente sensibles a la interacción con el solvente, las diferentes transiciones morfológicas obtenidas (que van desde micelas esféricas a micelas cilíndricas o en forma de islas) puede ser alcanzada mediante el control del parámetro χ de Flory-Huggins entre bloques del copolímero y el solvente empleado.

Los copolímeros PS-*b*-PDMS exhiben un alto valor intrínseco de χ (Ikkala y col., 2004), es decir, segmentos altamente incompatibles; χ se estima que es cuatro veces mayor que el correspondiente a copolímeros bloque de poli(estireno) y poli(isopreno) (Lodge y col., 2002, Hamley, 2005), lo cual favorece la obtención de estructuras ordenadas durante la producción de películas delgadas como las usadas en nanolitografía suave (Discher y col., 2000). Estos dibloques son también atractivos para aplicaciones de transferencia de nanopatrones debido a la presencia de Si en su estructura, que le proporciona resistencia a la degradación al bloque de PDMS (Allen y col., 1999, Discher y col., 2000, Riess, 2003). El bloque de PDMS no es soluble ni en dimetilacetamida (DMAc) ni en dimetilformamida (DMF) que, por otra parte, son disolventes selectivos para el bloque de PS. Por el contrario, ambos bloques son solubles en ciclohexano (CH). Por lo tanto, es de esperar que se formen nanomicelas autoensambladas con núcleos de PDMS en DMAc y DMF.

La estructura interna de las micelas autoensambladas en solución aún no ha sido investigada por técnicas que permitan su medición directa, como por ejemplo dispersión de rayos X (SAXS). Coloides con nanoestructuras similares fueron investigados por Aliferis y Iatrou (2008), quienes determinaron la influencia de la arquitectura del polímero (lineal vs ramificado en forma de estrella) en los fenómenos de agregación, empleando técnicas de dispersión de luz estática y dinámica. Micelas comparables que presenten nucleación, estructura y composición similares a las estudiadas en esta Tesis pueden obtenerse en 1,2-diclorobenceno/alcohol bencílico (Jones y col., 2000), mientras que los agregados pueden ser preparados en *n*-heptano o *n*-dodecano. Explorando estas posibilidades en un intento de fabricar superficies hidrofóbicas, Ning y col. (2007) describieron un método para el control de la composición química de la superficie y la topografía de las películas obtenidas para copolímeros bloque de PS-*b*-PDMS usando disolventes con diferentes selectividades.

4.6.1 Obtención de micelas de PS-*b*-PDMS en diferentes solventes

Se prepararon micelas por disolución directa de los copolímeros en DMF, DMAc ó CH con pureza de grado analítico (Aldrich). La solución resultante se agitó suavemente a

temperatura ambiente, durante la noche, antes de aumentar la temperatura a 50 °C por aproximadamente 12 h. En estos casos, las micelas formadas pudieron identificarse mediante una inspección visual por su aspecto azul típico (efecto Tyndall). Finalmente, las muestras se filtraron con membranas de 0,45 μm de tamaño de poro con el fin de eliminar el polvo y los agregados que no forman parte de las micelas. Los disolventes empleados para la preparación de las soluciones fueron DMF, $n = 1,430$, $\eta = 0,92$ cP; DMAc, $n = 1,438$, $\eta = 1,93$ cP, y CH, $n = 1,426$, $\eta = 0,89$ cP (donde n es el índice de refracción y η la viscosidad a 293 K) (Lide, 2004).

4.6.2 Estudio de la estructura de las micelas mediante dispersión de luz estática y dinámica (*Static and Dynamic Light Scattering, SDLS*)

Se llevaron a cabo ensayos de dispersión de luz estática y dinámica (SDLS) con un goniómetro láser ALV CGE, empleando un láser de luz polarizada de He-Ne a 22 mW y longitud de onda de 632,8 nm; un correlador ALV 6010; y un par de fotodiodos operando en el modo pseudo-correlación cruzada. Las soluciones de los distintos copolímeros se colocaron en celdas de vidrio de 10 mm de diámetro, y se mantuvieron a una temperatura constante de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ en todos los experimentos. El volumen mínimo de muestra empleado fue de 1 mL, y los datos fueron recogidos usando el software ALV correlator. El tiempo de conteo para cada muestra fue de 300 a 900 segundos. Las mediciones de dispersión de luz estática (SLS) se llevaron a cabo variando el ángulo de dispersión (θ) desde 30 a 150 °C, con un aumento gradual de 15°. Se utilizó decalina como estándar de calibración. Los valores de la masa molar promedio en peso (M_w), el radio promedio de giro (R_g), y el segundo coeficiente del virial (A_2) se calcularon utilizando el formalismo de Zimm (Giacomelli y col., 2009). En la dispersión de luz dinámica (DLS), la medida de la intensidad de las funciones de correlación $g_2(t)$ se analizó utilizando el algoritmo de Repes (incorporado en el programa GENDIST), que emplea la transformación inversa de Laplace de acuerdo a $g_2(t) - 1 = \beta [\int A(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau]$, donde t es el tiempo de retardo de la función de correlación y β es un parámetro del instrumento (Jakes, 1995). El resultado de esta función (τ) es una distribución de tiempos de relajación que consiste, por lo general, de varios picos que representan procesos dinámicos individuales. La distribución de tiempos de relajación se muestran en la representación del área igual a $\tau A(\tau)$ versus $\log(\tau)$ (Stepánek, 1993). La frecuencia de relajación, Γ ($\Gamma = \tau^{-1}$) depende generalmente del ángulo de dispersión, y en el caso de una partícula por difusión, esta frecuencia es dependiente de q^2 (Brown, 1993). Por consiguiente, el coeficiente de difusión aparente (D_{app}) en un

momento dado, y para una determinada concentración de copolímero (c), se calculó a partir de $D_{app} = \frac{\Gamma}{q^2|_{q \rightarrow 0}}$ donde q es el vector de onda que se define como $q = 4 \pi n/\lambda \sin(\theta/2)$ y λ y θ corresponden a la longitud de onda del haz láser incidente y al ángulo de dispersión, respectivamente. El radio hidrodinámico (R_H) (o el diámetro, $2 R_H$) se calculó a partir de la relación de Stokes-Einstein $R_H = k_B T/(6 \pi \eta D_{app})$, donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura de la muestra y η es la viscosidad del solvente.

4.6.3 Estudio de la estructura de las micelas mediante difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS)

La caracterización SAXS de las micelas en solución se llevó a cabo en la línea de luz D11A-SAXS del Laboratorio de Luz Sincrotrón (LNLS-Campinas, SP, Brasil). Las distintas soluciones de copolímero se cargaron a una celda compuesta de dos ventanas de mica, separadas por 2 mm, y posicionada perpendicularmente al haz (Cavalcanti y col., 2004). El haz alineado atravesó la muestra, y se dispersó hasta llegar a un detector 2D marCCD con área activa de 16 cm². Los patrones de dispersión 2D fueron recogidos después de un tiempo de exposición de 600 s. Para cubrir el rango de dispersión necesario de q entre 0,07 y 1,70 nm⁻¹, se ajustó la distancia de la muestra al detector en 2019,4 mm utilizando plata para la calibración de la distancia de la muestra al detector y $n \approx 1$ para rayos X. En todos los casos, las imágenes 2D resultaron isotrópicas, y fueron corregidas teniendo en cuenta el ruido del detector. El procedimiento anterior se llevó a cabo utilizando el software FIT2D desarrollado por Hammersley (2009) (Pedersen y Gerstenberg, 1996). Por otra parte, los resultados de las curvas de dispersión $I(q)$ vs q se obtuvieron por sustracción de la dispersión del disolvente puro y en una escala absoluta, utilizando agua como estándar. La dispersión de las muestras y solventes se midieron en las mismas condiciones para obtener una línea de base confiable para la corrección. Los perfiles $I(q)$ de las micelas de copolímeros bloque se ajustaron empleando el modelo de micela esférica desarrollado por Pedersen y Gerstenberg (1996). Los procedimientos de ajuste de datos y otros análisis se realizaron utilizando el software SASfit, que emplea mínimos cuadrados para el ajuste. El paquete de software SASfit fue desarrollado por J. Kohlbrecher, y está disponible de forma gratuita (Kohlbrecher, 1982).

Las características macromoleculares de los copolímeros estudiados se resumen en la Tabla 4.5. Los valores de M_n y M_w/M_n presentados en la Tabla 4.5 difieren de los

mostrados en la Tabla 4.1 debido a que se emplearon diferentes columnas para el análisis de las masas molares. En una primera caracterización mediante SEC se empleó un equipo Waters 150C ALC/GPC con tres columnas PLgel Mixed de 20 μm (Polymer Laboratories), equipado con dos detectores, uno de índice de refracción (Waters) y otro de dispersión de luz láser multi-ángulo (MALLS; Wyatt Technology Corporation). Se empleó tolueno como solvente a temperatura ambiente con un caudal de 1,0 mL/min.

Tabla 4.5 Caracterización molecular, masa molar en número (M_n), índice de polidispersión (M_w/M_n) y fracción másica de los copolímeros empleados

Muestra	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$M_w/M_n^{(a)}$	$w_{PS}^{(b)}$
ES1	18.200	1,04	0,98
ES3	15.400	1,09	0,79
ES4	13.200	1,09	0,65

^(a) Obtenidos a partir de los cromatogramas SEC de cada las muestras.

^(b) Calculado a partir de los espectros $^1\text{H-NMR}$

Las soluciones usadas para la formación de las micelas fueron preparadas por disolución directa en el solvente (Allen y col., 1999, Riess, 2003). Las micelas obtenidas, denominadas comúnmente en estrella, poseen un radio del núcleo R_c mucho menor que el ancho de la corona W como ha sido reportado en la literatura (Riess, 2003), cuando la fracción en peso de PS es mayor que 0,65. Los ensayos de dispersión de luz se llevaron a cabo antes de las mediciones de SAXS con el fin de determinar cuáles son las características dimensionales de la dispersión de los nano-objetos que se encuentran en solución. Luego, la estructura interna de los nano-objetos formados se evaluó mediante SAXS. En la Figura 4.17 se muestran las típicas funciones de auto-correlación y la distribución de los tiempos de relajación de las soluciones que contienen el copolímero bloque ES3 en DMF y DMAc. En todos los casos, las distribuciones de los tiempos de relajación presentaron una distribución estrecha, donde el movimiento difusivo de las partículas en solución es el mecanismo dominante, ya que se caracteriza por su dependencia con la frecuencia de relajación (q^2) (Allen y col., 1999).

Las partículas estudiadas resultaron ser muy uniformes en tamaño, ya que presentaron valores de polidispersión bajos según los cálculos mediante análisis acumulativo ($\mu_2/\Gamma^2 < 0,15$). Por lo tanto, se puede concluir que en todos los casos existen en solución nano-objetos con dimensiones bien definidas. Esta es una característica muy importante, ya

que permite validar la técnica de SLS para acceder de forma inequívoca a la masa molar promedio en peso de las micelas formadas (M_w , micela).

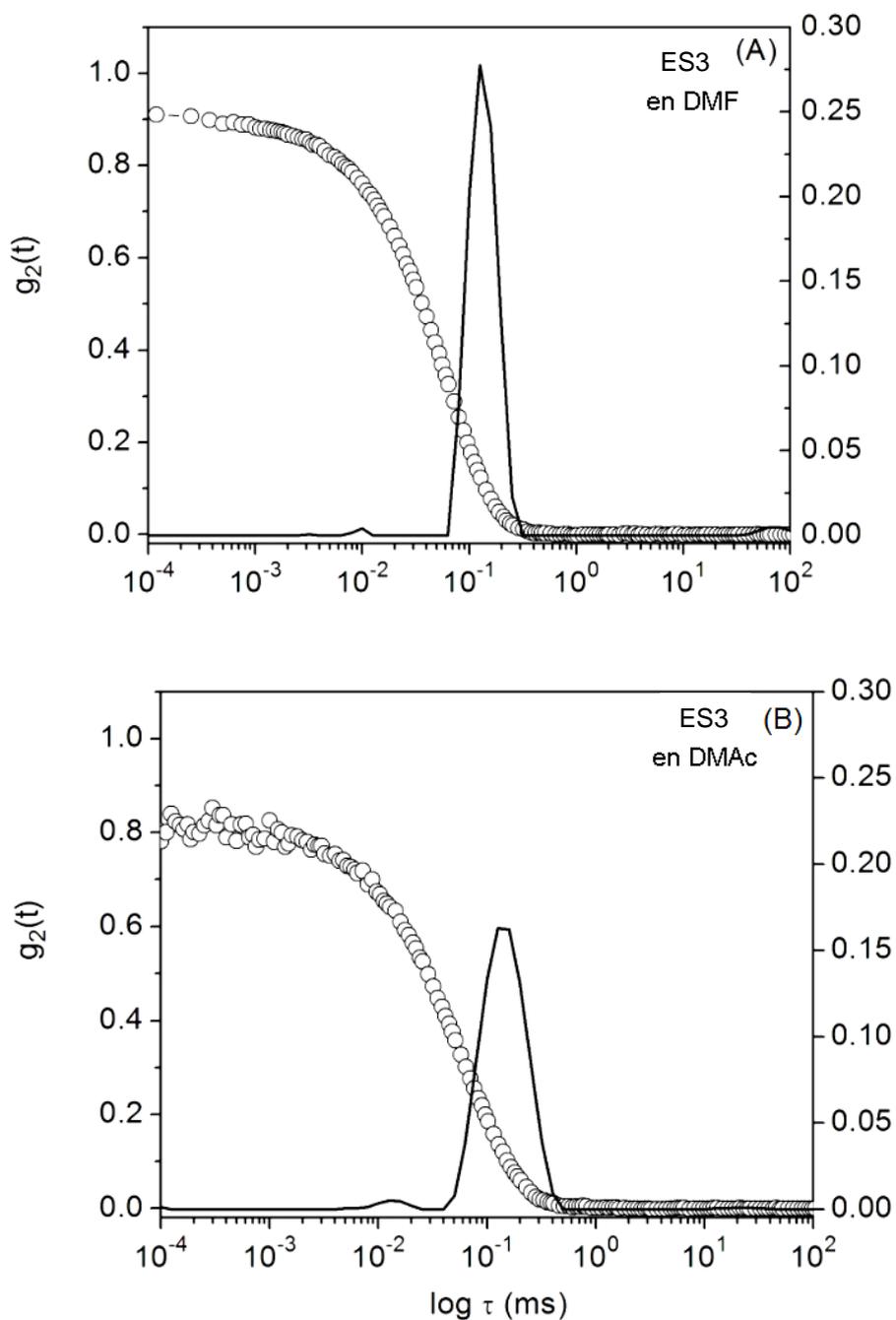


Figura 4.17 Funciones de autocorrelación $g_2(t)$ medidas a un ángulo de dispersión de 90° (círculos vacíos) y distribución de los tiempos de relajación $\tau A(\tau)$ a 90° calculada con el algoritmo de Repes (líneas continuas) para las soluciones de ES3 en DMF (A) y en DMAc (B); para $c = 5$ mg/mL.

Las propiedades físico-químicas de las soluciones orgánicas ensayadas se resumen en la Tabla 4.6. Los datos obtenidos en ciclohexano revelaron que ninguna de las muestras forma agregados micelares. De hecho, los valores experimentales de D_H ($D_H = 2R_H$) concordaron con la teoría de la longitud media de extremo a extremo de cadena de los polímeros $\langle r \rangle$. El valor de $\langle r \rangle$ viene dado por la expresión $\langle r \rangle = b\sqrt{N}$, donde b es la longitud estadística del segmento ($b_{PS} = 0,67$ nm) (Petzhold y col., 1995); y N es el número de unidades que se repiten (Lide, 2004). Debido a que la cantidad de polímero en la solución es muy pequeña, la concentración del polímero no supera la concentración crítica teórica (Jakes, 1995); por lo que las moléculas presentes están en solución en todos los casos. Por este motivo producen muy baja intensidad de luz dispersa en las mediciones de SLS (datos no mostrados), y se originan perfiles de SAXS que pueden ser razonablemente descritos por la función de Debye. Los resultados experimentales confirman que las muestras de PS-*b*-PDMS investigadas no generan coloides de asociación en ciclohexano, por lo tanto se puede considerar un buen solvente para ambos segmentos del copolímero. El ciclohexano es un disolvente theta de PS (principal componente de los dibloques), a 34,5 °C, lo que implica que las interacciones PS-ciclohexano están prácticamente ausentes (son muy débiles o iguales a las del enlace PS-PS) en las condiciones experimentales estudiadas (Štěpánek, 1993). Por lo tanto, la conformación de las cadenas de PS podría considerarse casi ideal al realizar un análisis estadístico.

El tamaño de los objetos obtenidos a partir de los copolímeros PS-*b*-PDMS en DMAc está fuera del rango aceptable para describir sólo cadenas, lo cual sugiere que se trata de un sistema auto-organizado donde los agregados forman micelas. Sin embargo, vale la pena señalar que el análisis REPES reveló la presencia de un modo de relajación más rápido que el asociado a agregados micelares para este caso, aunque con amplitudes muy pequeñas (Figura 4.17). Este modo rápido puede atribuirse a la difusión de cadenas libres de copolímero en equilibrio con los agregados micelares formados. De hecho, un pequeño número de cadenas libres es detectable en las mediciones de dispersión de la luz en función de los criterios de análisis usados, a pesar de que su masa es mucho menor en comparación con la de las micelas. Asimismo, por el análisis REPES pueden ser reveladas pequeñas contribuciones en la región de estudio, las cuales están relacionadas con los movimientos de las moléculas de disolvente (Mountrichas y col., 2005).

El proceso de autoensamblado en DMAc puede explicarse en base al parámetro de interacción polímero-disolvente de Flory-Huggins, el cual depende del parámetro de solubilidad (δ) de acuerdo a $(\delta_{\text{polímero}} - \delta_{\text{solvente}})^2$. El alto grado de incompatibilidad entre el segmento de PDMS y el solvente (DMAc) podría considerarse el origen de esta capacidad para auto-ensamblaje y formación de micelas. Cabe señalar que en el estudio de las interacciones polímero-solvente, existe una contribución entrópica (incluso dominante) que es imposible predecir *a priori*. Por tal motivo, mediante estimaciones teóricas, los parámetros de solubilidad sólo pueden utilizarse en un sentido cualitativo.

Las micelas obtenidas por autoensamblado en DMAc poseen, independientemente de la composición, masa molar y fracción del bloque soluble estudiado, un tamaño prácticamente constante ($R_H = 8,9$ a 10 nm). Lo mismo ocurre en el caso de las micelas formadas a partir de los copolímeros PS-*b*-PDMS en DMF, aunque en este caso los tamaños obtenidos ($R_H \approx 15$ nm) fueron aproximadamente un 50 % mayor que los obtenidos en DMAc.

Tabla 4.6 Propiedades físico-químicas de Nano-Objetos determinados por SDLS^(a)

Entrada	copolímero	$\langle r \rangle$ (nm)	R_H (nm)	μ_2/Γ^{2a}	$M_{w(\text{micela})}$ (g/mol)	N_{agg}	Dispersión de objetos
Solvente = Ciclohexano (CH)							
1-CH	ES1	8,9	3,1				Unímero
3-CH	ES3	8,5	2,9				Unímero
4-CH	ES4	8,0	2,8				Unímero
Solvente = Dimetilacetamida (DMAc)							
1-DMAc	ES1	8,9	10,0	0,11	170.000	11	Micela
3-DMAc	ES3	8,5	9,8	0,12	260.000	17	Micela
4-DMAc	ES4	8,0	8,9	0,13	320.000	25	Micela
Solvente= Dimetilformamida (DMF)							
1-DMF	ES1	8,9	16,2	0,13	250.000	14	Micela
3-DMF	ES3	8,5	15,5	0,14	450.000	29	Micela
4-DMF	ES4	8,0	14,9	0,12	560.000	43	Micela

^(a)Dispersión estimada por análisis acumulativo de las funciones de auto-correlación a 90°

Las micelas obtenidas resultaron ser isotrópicas según las mediciones realizadas con dispersión de luz. Experimentos llevados a cabo después de colocar un prisma Glann-Thompson con una relación de extinción mayor a 10^{-7} antes de la entrada del detector de luz (la posición correcta del prisma se verificó mediante la relación de despolarización de

benceno estándar $I_{VH} / I_{VV} = 0,26$) no detectó despolarización en la luz dispersada a partir de las soluciones micelares analizadas. Este resultado sugiere la ausencia de objetos anisotrópicos como cilindros y elipsoides; es por ello que se realizaron estudios de la estructura interna de las nano-partículas obtenidas mediante SAXS para poder ser comparadas con los resultados complementarios obtenidos por dispersión de luz estática (state light scattering) SLS.

La masa molar promedio ($M_{w, micela}$) y el número de agregación (N_{agg}) de las micelas se determinó por SLS con el formalismo de Zimm. La Figura 4.18 muestra el típico gráfico de Zimm para soluciones de ES3 en diferentes solventes, con una concentración de 5,0 mg/mL. Para estas experiencias, la intensidad de la luz dispersada es proporcional a $(dn/dc)^2$, y $n_{PDMS} = 1,41$ lo que significa que el PDMS es casi isorefractivo en DMF y DMAc. En consecuencia, la M_w extraída de la Figura 4.18 se refiere exclusivamente a las micelas cuyo componente principal es el PS.

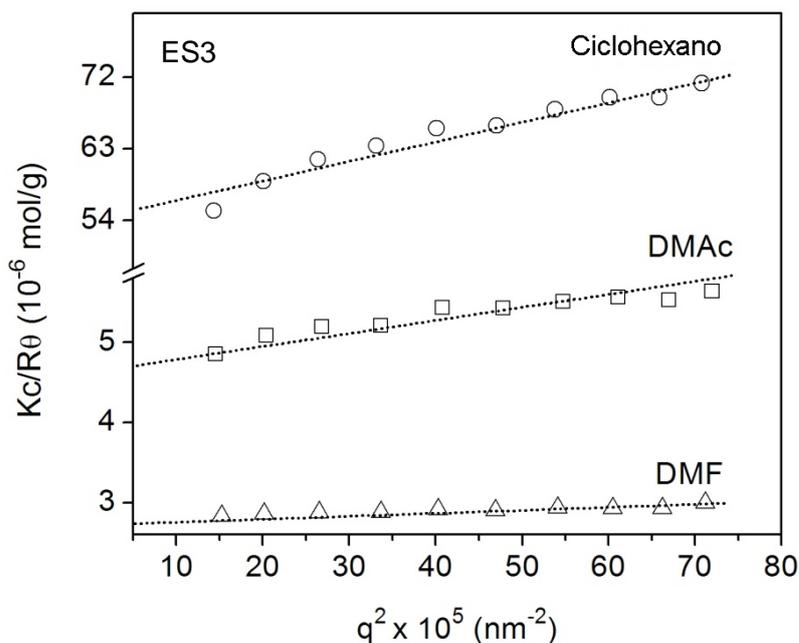


Figura 4.18 Gráfico de Zimm para las soluciones del copolímero ES3 en CH, DMAc y DMF, $c = 5 \text{ mg/mL}$.

Teniendo en cuenta la información obtenida de la gráfica, se calculó la masa molar de las micelas formadas a partir de la siguiente ecuación.

$$M_{w(micela)} = \frac{M_w(PS)}{w_{PS}} \quad (4.4)$$

Donde M_w (PS) es el valor experimental obtenido del análisis SLS. La masa molar de las micelas (M_w (micelas)), y la masa molar de las respectivas cadenas individuales de copolímero bloque (M_w (unímero)) están relacionados de acuerdo a la ecuación 4.5, con la cual se puede conocer el número de agregación micelar (N_{agg}) (Pedersen y col., 2008). Los valores calculados (Tabla 4.6) revelaron que el número de cadenas de PS-*b*-PDMS en las micelas es mayor en DMF que en DMAc debido al hecho de que $\chi_{PDMS-DMF} > \chi_{PDMS-DMAc}$, mientras que en ambos solventes N_{agg} generalmente aumenta con el aumento de la longitud del bloque solvatado (o con la fracción en peso de los mismos).

$$N_{agg} \approx \frac{M_w \text{ micela}}{M_w \text{ unímero}} \quad (4.5)$$

En el caso de las micelas, el número de agregación se define por un conjunto de contribuciones considerando principalmente la longitud del segmento de polímero insoluble y el grado de polimerización (DP) del bloque soluble dado por la ecuación 4.6 (es decir, se espera una disminución del N_{agg} en la corona formada cuando aumenta el tamaño del bloque), por lo tanto, N_{agg} también está determinada por la longitud de los bloques que la conforman:

$$N_{agg} \approx \left(\frac{1}{\ln(DP_{PS})} \right)^{6/5} \quad (4.6)$$

4.6.4 Modelo de micela esférica desarrollado por Pedersen y Gerstenberg (1996)

La estructura interna de las micelas de copolímeros en solución fue investigada por SAXS. La intensidad de la dispersión $I(q)$ de una solución isotrópica de partículas monodispersas embebidas en una matriz con una densidad de electrones constante viene dada por la ecuación:

$$I(q) = N P(q) S(q) \quad (4.7)$$

donde N es el número de partículas dispersantes por unidad de volumen; $P(q)$ es el factor de forma de una partícula individual; y $S(q)$ es el factor de estructura derivado de las correlaciones de largo alcance entre los centros de dispersión. Para sistemas aislados entre sí (como es el caso de las soluciones con bajo contenido de copolímero), $S(q) \approx 1$, e $I(q)$ es por consiguiente representado por el factor de forma $P(q)$, el tamaño y la forma de los

objetos dispersantes. La Figura 4.19 muestra patrones SAXS representativos para el copolímero bloque ES3 en DMF y DMAc para una concentración de 20 mg/mL.

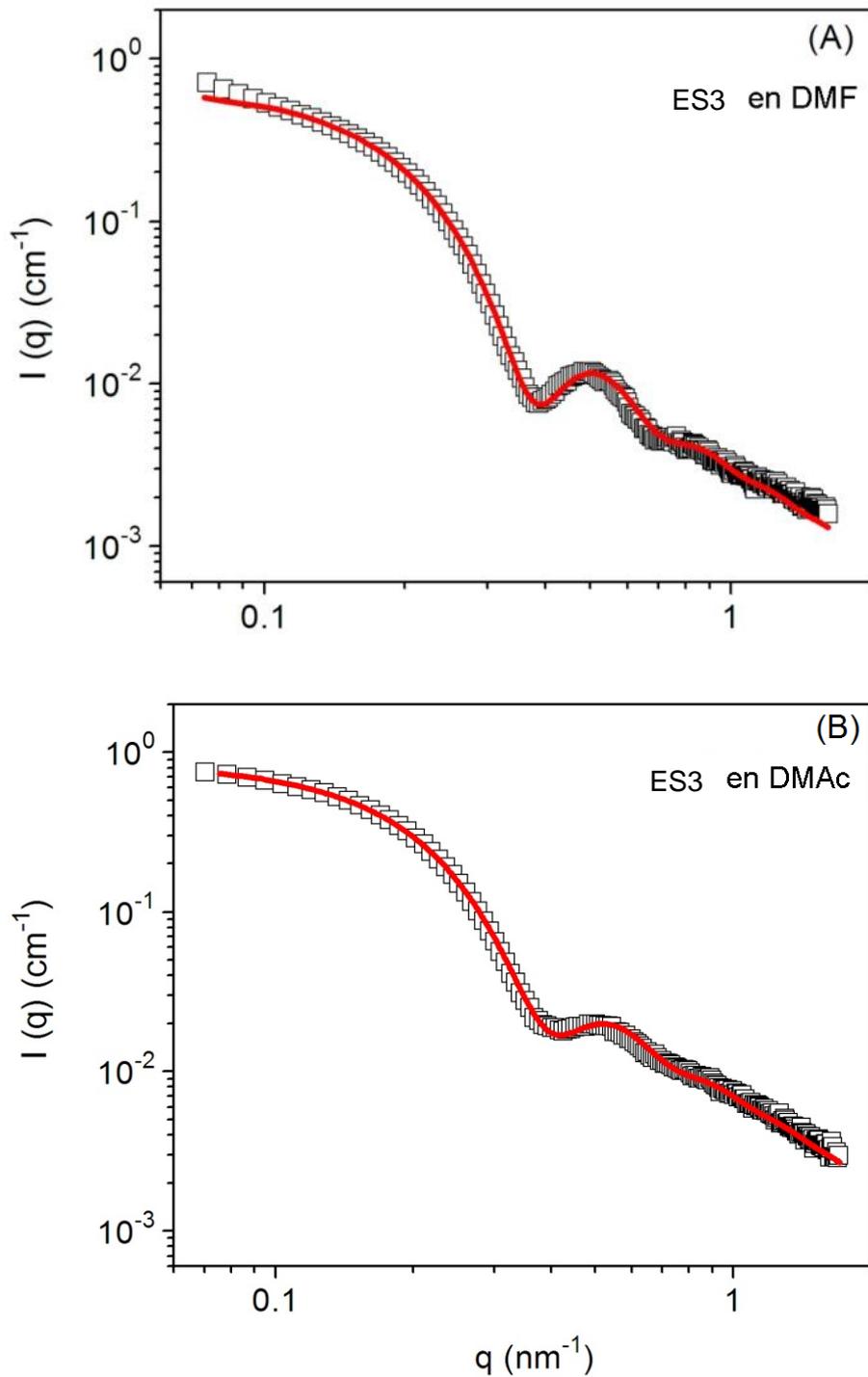


Figura 4.19 Curvas de difracción de rayos X (SAXS) y ajuste de los datos por el modelo de micela esférica para copolímeros o modelo de cadenas libres (líneas) en soluciones que contienen ES3 en DMF (A) y en DMAc (B), $c = 20 \text{ mg/mL}$.

A primera vista, los altos valores de intensidad de rayos X en un bajo rango de q sugieren la existencia de coloides de asociación. Como era de esperarse, los patrones de SAXS típicos de las cadenas de libres también se encontraron en las muestras de copolímero que no formaron estructuras auto-organizadas como ya se señaló en la Tabla 4.4. En tales casos, la pendiente q^{-a} para altos valores de q (régimen de Porod) revela información importante sobre la distribución Gaussiana de las cadenas (Štěpánek y col., 2007), es decir para $a = -2$ se considera que el polímero está en un disolvente theta. Un valor de $a \approx -1,67$ corresponde a cadenas con volumen excluido, es decir, el polímero se encuentra en un buen disolvente, y un valor de $a = -1$ corresponde a cadenas rígidas en forma de barras.

En general, los valores de la pendiente de Porod (a) determinados para las cadenas de copolímero disueltas en CH mostraron una disminución progresiva desde $-1,54$ a $-1,85$ a medida que aumentaba la cantidad relativa de PS en el copolímero (datos no mostrados). Esta tendencia a aproximarse a un valor de $a = -2$ estaría indicando que el CH es relativamente mejor solvente para el bloque de PDMS que para el bloque de PS. De hecho, esto es razonable, ya que el CH es un disolvente theta para PS a $34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Stepánek y col., 2007).

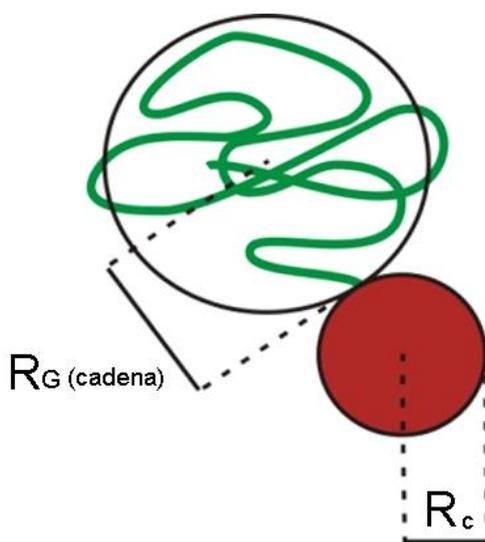


Figura 4.20 Esquema de una micela de copolímero en solución donde se representa sólo una cadena en la corona. Para el análisis del factor de forma micelar se considera que la micela esférica consta de un núcleo de radio R_c rodeado por cadenas con radio de giro R_G adheridas a él.

El perfil de auto-ensamblado de las nanopartículas para altos valores de q está dominado por la dispersión de las cadenas de PS que se encuentran ancladas a los núcleos micelares de PDMS. De hecho, los perfiles de SAXS podrían ser satisfactoriamente representados por el modelo de micela esférica (Pedersen y Gerstenberg, 1996, Zhang y col., 1996). Este modelo describe la dispersión de las micelas, la cual consta de un núcleo homogéneo esférico con cadenas que conforman la corona adheridas a su superficie y que siguen una estadística Gaussiana, como se muestra en la Figura 4.20. El modelo considera que las cadenas de la corona no pueden penetrar en la región central, esto se debe a que se encuentra limitado el desplazamiento del punto de anclaje de dichas cadenas Gaussianas. El hecho de que este modelo se ajusta adecuadamente a los datos experimentales es notable, ya que las estructuras micelares aquí investigadas poseen atracciones débiles en los núcleos. El factor de forma micelar $P_{mic}(q)$ es la suma de cuatro términos distintos, comprendiendo la auto-correlación del núcleo, $F_{(núcleo)}(q, R_c)$; el término de auto-correlación de la cadena de polímero dentro de la corona, $F_{(cadena)}(q, R_G)$; el término cruzado entre cadenas y núcleo $S_{(núcleo-cadena)}(q)$; y el término cruzado entre las diferentes cadenas en el interior de la corona, $S_{(cadena-cadena)}(q)$:

$$P_{mic}(q) = N_{agg}^2 \beta_{núcleo}^2 F_{núcleo}(q, R_c) + N_{agg}^2 \beta_{cadena}^2 F_{cadena}(q, R_G) + N_{agg} (N_{agg} - 1) \beta_{cadena}^2 S_{cadena-cadena}(q) + 2 N_{agg} \beta_{cadena} \beta_{núcleo} S_{núcleo-cadena}(q) \quad (4.8)$$

donde N_{agg} es el número de agregación de las micelas; $\beta_{núcleo}$ y β_{cadena} corresponden a las dispersiones del bloque central de PDMS y de la corona de PS respectivamente. Las expresiones de los términos cruzados, núcleo - cadena y cadena - cadena en la ecuación 4.8 dependen de la geometría del núcleo (valores obtenidos de la bibliografía) (Pedersen y col., 2008). Este modelo tiene varios parámetros de ajuste: R_G , d , R_c , N_{agg} , $\beta_{núcleo}$ y β_{cadena} . Por lo tanto, normalmente no es posible obtener un único conjunto de parámetros de ajuste si $\beta_{núcleo}$ y β_{cadena} no están predefinidos, y en general los ajustes ofrecen resultados ambiguos. Durante los procedimientos de ajuste se mantuvieron fijos los parámetros $\beta_{núcleo}$ y β_{cadena} . Los valores de $\beta_{núcleo}$ y β_{cadena} para los copolímeros se calcularon de la siguiente manera:

$$\beta_{núcleo} = N_x V_x (\sigma_x - \sigma_{solvente}) \quad (4.9)$$

donde N_x es el grado de polimerización del segmento de polímero; V_x es el volumen de una unidad monomérica; σ_x es la densidad de dispersión del segmento de polímero en el

solvente; y σ_{solvente} es la densidad de dispersión del disolvente. El volumen ocupado por una unidad monomérica V_x se determinó teniendo en cuenta la densidad δ_x del homopolímero de acuerdo con la relación:

$$V_x = \frac{M_x}{\delta_x N_A} \quad (4.10)$$

El valor de densidad de dispersión del disolvente y del segmento de polímero en el disolvente fue calculado utilizando la composición química promedio de cada componente y su densidad (δ_x) como:

$$\sigma_x = \frac{b_e \delta N_A}{M_x} \sum_i n_i z_i \quad (4.11)$$

donde N_A es el número de Avogadro; n_i es el número de átomos del componente i ; y z_i es el número atómico del átomo i (siendo $n_i z_i$ el número de electrones en cada unidad). Finalmente, b_e es la longitud de dispersión de Thomson (la longitud de dispersión de un electrón es $b_e = 2,817 \cdot 10^{-13}$ cm). Los parámetros de ajuste de los datos experimentales fueron entonces: N_{agg} , d , R_c , y R_G . El parámetro asociado a la polidispersión de las partículas no se incluyó en el análisis de los patrones SAXS, porque los datos de DLS confirmaron la estrecha distribución de tamaños de los nano-objetos. En la Figura 4.19, las líneas de continuas corresponden a los mejores ajustes al emplear el modelo de micela esférica para los copolímeros estudiados. Se observó un ajuste casi completo de los datos experimentales con el modelo, debido a que el valor de χ^2 se mantuvo por debajo de 1,65, lo que corrobora que este modelo puede reproducir correctamente los datos experimentales. Sin embargo, en algunos casos para altos valores de q no se obtuvo el mismo grado de precisión, lo cual es comprensible, ya que el modelo predice una dependencia del tipo q^{-2} donde no interaccionan las cadenas Gaussinas de la corona con el núcleo, motivo por el cual se observa la desviación de los datos experimentales. En todos los casos, puede observarse que los puntos experimentales están por encima de la curva teórica, lo que significa que para valores de $a > -2$, las cadenas de PS en la corona micelar se encuentran en una conformación ligeramente diferente a la de un ovillo al azar. De hecho, las cadenas de PS asumen una conformación relativamente más extendida dado que el valor obtenido es mayor que -2 . Los parámetros obtenidos de los ajustes de las curvas SAXS y las pendientes de Porod obtenidas en la región de altos valores de q se detallan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Propiedades físico-químicas de dispersión de las micelas en solución determinadas por SAXS

Nomenclatura	Copolímero	R _c (nm)	R _G (nm)	R _{micela} (nm)	N _{agg}	Pendiente Porod	β _{núcleo} (10 ⁻¹² cm)	β _{cadena} (10 ⁻¹⁰ cm)	R _{c(t)} (nm)	A _c (nm ²)	σ N ^{1,2}
Solvente = Dimetilacetamida (DMAc)											
1-DMAc	ES1	3,7	3,6	10,9	10	-1,60			1,3	17,2	1,7
2-DMAc	ES3	5,4	2,6	10,6	16	-1,60			2,9	22,9	0,8
3-DMAc	ES4	5,6	2,5	10,6	25	-1,62			3,6	15,7	0,8
Solvente = Dimetilformadida (DMF)											
1-DMF	ES1	2,1	4,9	11,9	12	-1,40	0,76	2,26	1,4	4,6	4,2
3-DMF	ES3	4,9	3,4	11,7	39	-1,45	5,58	1,54	3,7	7,7	2,5
4-DMF	ES4	5,9	2,6	11,1	54	-1,65	7,87	1,08	4,8	8,0	1,5

Del análisis de los parámetros ajustados se encontró que el radio del núcleo (R_c) aumenta con el aumento de la longitud del bloque de copolímero solvatado, efecto que se observó en ambos solventes. La variación de N_{agg} determinado a partir de las gráficas de Zimm, indica que el aumento en el tamaño del núcleo micelar no sólo se debe a la presencia de un segmento de mayor tamaño en el núcleo, sino también a un mayor número de cadenas presentes en el núcleo. En esta etapa, es significativo comparar los valores experimentales de R_c con los teóricos $R_{c(t)}$ para núcleos completamente secos (en ausencia de disolvente). $R_{c(t)}$ puede estimarse a partir del volumen ocupado por la cantidad de material que forma el núcleo de acuerdo con la relación:

$$R_{c(t)} = \left(\frac{3 N_{agg} M_w \text{wt}_{\text{núcleo-bloque}}}{4 \pi N_A d_{\text{núcleo-bloque}}} \right)^{1/3} \quad (4.12)$$

Este cálculo revela que los núcleos de las micelas de PS-*b*-PDMS no pueden ser compactos, y es más probable que se encuentren algo hinchados por moléculas residuales del disolvente, como lo demuestra el hecho de que, en general, $R_{c(t)} < R_c$. De hecho, la diferencia se acentúa cuando se utiliza como disolvente DMAc debido, probablemente, a que moléculas del disolvente queden atrapadas dentro de los núcleos, ya que es un mejor solvente para el bloque de PDMS que la DMF. La diferencia es, sin embargo, totalmente aceptable, y también lo es el uso del modelo de micelas esféricas para los copolímeros sintetizados, ya que los resultados ajustan con buena precisión las curvas de SAXS. Es importante destacar que es prácticamente imposible estimar el grado de hinchamiento debido al cambio del núcleo de dispersión teniendo en cuenta que β_{cadena} es de aproximadamente 2 órdenes de magnitud superior al $\beta_{\text{núcleo}}$, y $\sigma_{\text{PDMS}} \sim \sigma_{\text{DMAc}}$. Así mismo se consideró que $\beta_{\text{núcleo}} \sim \beta_{\text{cadena}}$ durante los procedimientos de ajuste para llegar a un acuerdo entre las curvas teóricas y experimentales.

Los parámetros R_c y N_{agg} resultaron ser una función de las características macromoleculares y dependientes del solvente usado. El área superficial del núcleo disponible para que una cadena de polímero se incorpore a la corona micelar (A_c) y la conformación de las cadenas en la corona micelar, dependerán de diversos factores físicos y químicos. A menos que exista otro mecanismo que controle la configuración de las cadenas en el núcleo, las cadenas asumirán la configuración más compacta. Esta característica puede interpretarse, al menos cualitativamente, a través del factor $\sigma N^{1.2}$ adoptado anteriormente por Eisenberg (Zhang y col., 1995), donde σ es un parámetro

adimensional definido como $\sigma = l^2/A_c$, donde l es la longitud de la unidad de repetitiva ($l_{PS} = 0,25 \text{ nm}$) (Riess, 2003).

Mediante este enfoque, las cadenas macromoleculares adoptarían conformaciones estiradas dando lugar a valores de $\sigma N^{1,2} > 1$. En DMF, las micelas de PS-*b*-PDMS están formadas por un núcleo de PDMS con una corona de PS donde las cadenas se encuentran extendidas. De acuerdo con los valores de las pendientes de Porod, el grado de estiramiento de las cadenas de PS seguiría el siguiente orden $ES1 > ES3 > ES4$. Por otro lado, las cadenas de PS que forman la corona se encuentran menos estiradas en DMAc debido al menor valor del parámetro de interacción de Flory-Huggins comparado con el valor obtenido para el par PS/DMF. Al existir una mayor compatibilidad entre el PDMS y la DMAc, se consiguieron nanopartículas micelares con núcleos más hinchados lo cual incrementó el área superficial del núcleo.

4.7 Modificación en fundido de un PS comercial empleando copolímeros bloque PS-*b*-PDMS

El poliestireno (PS) es un polímero ampliamente utilizado debido a sus propiedades y la facilidad de su fabricación. Posee baja densidad, alta estabilidad térmica y bajo costo. Posee un alto poder de procesabilidad en fundido, y es el tercer termoplástico de mayor uso a nivel industrial. El PS se comercializa en tres diferentes formas y calidades: el PS cristal, un homopolímero transparente y de alto brillo siendo sus principales aplicaciones la inyección y el moldeo; el PS de alto impacto (HIPS), una mezcla de reactor de PS homopolímero y un copolímeros de injerto de PB y PS, y que es usado para la fabricación de electrodomésticos, juguetes, etc. y el PS expandido, homopolímero que se emplea en la fabricación de espumas y en la producción de accesorios para la industria de empaques y alimentos.

El PS es rígido y quebradizo a temperatura ambiente. Por tal motivo, es común que se lo modifique mediante la incorporación de polibutadieno (PB) para mejorar su resistencia al impacto. En el HIPS, el PB se injerta en el PS formando un copolímero que mejora sus propiedades mecánicas. En esta Tesis se estudió la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas del PS cristal por el simple mezclado de un PS comercial con copolímeros dibloque, basados en PDMS y PS como una alternativa para ciertas aplicaciones donde se utiliza HIPS.

Para llevar a cabo la modificación de un PS comercial y evaluar posibles aplicaciones, se eligió PS cristal (homopolímero) de la empresa Unistar (LX HH 103) y se emplearon los copolímeros sintetizados mediante conexiones Schlenk (ES1* y ES2*, Tabla 4.3). El PS LX HH 103 posee un bajo índice de fluencia (1,8 g/10 min, según norma D-1238 ASTM), alta viscosidad y masa molar molecular. De acuerdo al análisis por SEC, el PS LX HH 103 posee una masa molar promedio en peso $M_w = 272.000$ g/mol y $M_w/M_n = 2,16$. La modificación se llevó a cabo en fundido, en una mezcladora rotacional Brabender® Plastograph. La mezcladora consta de una unidad de control con un dinamómetro, controlador de velocidades, encendido y parada de emergencia del sistema; una cámara mezcladora desmontable, con una capacidad máxima de 50 cm³, termostatazada por un controlador eléctrico equipada con dos tornillos mezcladores solidarios que rotan en direcciones opuestas; y una computadora de adquisición de datos. En las Figuras 4.21 y 4.22 se muestran fotografías de la mezcladora usada.



Figura 4.21 Mezcladora Brabender Plastograph.

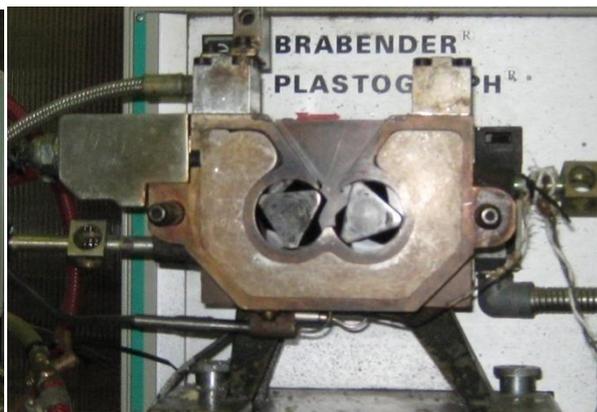


Figura 4.22 Detalle de la cámara de mezcla, en la imagen se aprecian los tornillos usados para el mezclado de la muestra.

La modificación se realizó siguiendo el procedimiento empleado por Martínez y col. (1997 y 2000), quienes modificaron un PS con una carga de entre 5 y 10 % en peso de PB. En este caso, se eligió una carga del 5 % de los copolímeros sintetizados. El motivo por el cual se eligió mezclar al PS con el copolímero se debe a que el bloque de PS del copolímero actúa como compatibilizante, otorgándole mejores propiedades finales a la mezcla.

Las mezclas se llevaron a cabo a 210 °C durante 30 minutos a una velocidad de 20 rpm bajo atmósfera de nitrógeno. Se prepararon mezclas con concentraciones de copolímero al

5% p/p, y se trabajó con 40 g de masa en cada mezcla. Las mezclas obtenidas se caracterizaron mecánica y térmicamente, y los resultados obtenidos se describen a continuación.

4.7.1 Caracterización térmica de las mezclas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para evaluar las propiedades térmicas y transiciones de fase del PS y las mezclas obtenidas se empleó calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando un calorímetro Perkin-Elmer, Pyris[®] 1. El equipo se calibró usando procedimientos estándares respecto a temperatura y flujo de calor. La velocidad de flujo calórico se corrigió mediante substracción de la línea base medida en idénticas condiciones. Los termogramas fueron obtenidos en una atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En el primer calentamiento, las muestras fueron llevadas de 30 a 180 °C con posterior enfriamiento para eliminar la historia térmica del material. Luego, se realizó un segundo calentamiento para determinar los parámetros buscados, en particular la temperatura de transición vítrea, T_g del PS. La incorporación de un 5 % de copolímero en peso a la matriz de PS, no modifica la temperatura de transición vítrea de la matriz (Tabla 4.8).

Tabla 4.8 Propiedades térmicas de PS comercial y de las mezclas

Muestra	Copolímero	$w_{PDMS (cop.)}^a$	T_g [°C]
PS	----	0	102,5
PS-ES1*	ES1*	0,30	102,5
PS-ES2*	ES2*	0,54	102,6

^(a) Determinado a partir de la curva de calibrado obtenida por FTIR (Tabla 4.3)

4.7.2 Caracterización mecánica de las mezclas

A partir de las mezclas obtenidas se prepararon probetas en forma de película siguiendo la norma ASTM D882-02. Un esquema de la probeta empleada en los ensayos mecánicos, con sus respectivas dimensiones, se muestra en la Figura 4.23. Para el estudio de las propiedades mecánicas se empleó una máquina de ensayos universales Instron[®] 3369 operando en el modo tracción, con una velocidad del cabezal de 5 mm/min, bajo condiciones ambientales controladas (23 °C y 50 % HR). Se obtuvieron las curvas de tensión-deformación de cada muestra, y a partir de ellas se calculó el módulo elástico (E),

la resistencia a la tracción (σ) y la elongación a la rotura (ϵ_r) con el software Bluehill 3. Los resultados obtenidos en estos ensayos se resumen en las Tablas 4.9, 4.10 y 4.11.

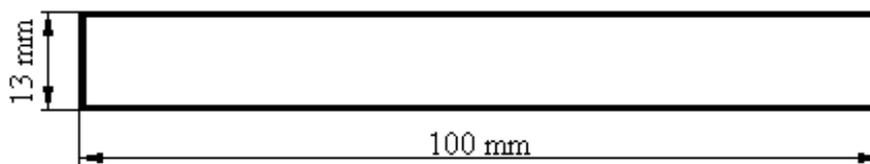


Figura 4.23 Film de las mezclas PS –ES* usadas para ensayos mecánicos.

Los datos obtenidos se analizaron empleando el programa INFOSTAT, de distribución libre y gratuita, (www.infostat.com) realizando un análisis Anova o del efecto de un factor fijo, el cual permite estimar y comparar la variación o dispersión debida al error experimental (diferencias entre las observaciones dentro de una misma muestra) versus la variabilidad debida a las muestras (diferencias entre las medias de las distintas muestras). Los datos crudos fueron ingresados al programa, el cual arrojó que las muestras de PS-ES1* y PS-ES2* no presentaron variaciones significativas tanto en el módulo elástico (E) como en la resistencia a la tracción (σ). Por otra parte, para la muestra PS-ES2* se observó un notable aumento en la elongación a la rotura, donde el análisis Anova muestra una marcada dependencia de esta variable con la respuesta del sistema (resultado no mostrado).

Tabla 4.9 Propiedades mecánicas del PS comercial

Muestra	Espesor(μm)	Resistencia a la tracción σ (MPa)	Módulo Elástico E (MPa)	Elongación a la rotura ϵ_r (%)
1	186	35,7	2.330,6	2,03
2	186	31,8	2.145,8	1,77
3	186	31,4	2.178,1	1,76
4	186	30,8	1.987,4	2,19
5	195	31,3	1.806,8	2,10
6	196	33,1	2.254,0	1,77
7	196	32,5	2.202,9	1,71
Promedio	199,3	32,4	2.129,4	1,90
Desviación estándar	---	1,7	177,2	0,20

Tabla 4.10 Propiedades mecánicas de la mezcla de PS y copolímero ES1*

Muestra	Espesor (μm)	Resistencia a la tracción σ (MPa)	Módulo Elástico E (MPa)	Elongación a la rotura ϵ_r (%)
1	145	31,4	2.056,4	2,44
2	145	31,3	2.108,3	2,48
3	196	27,0	2.156,7	1,82
4	196	30,7	2.199,5	1,71
5	196	29,0	2.256,6	1,82
6	160	26,3	1.944,3	2,02
7	160	34,3	2.381,8	2,25
Promedio	171,1	30,0	2.157,7	2,08
Desviación estándar	---	2,8	141,4	0,31

Tabla 4.11 Propiedades mecánicas de la mezcla de PS y copolímero ES2*

Muestra	Espesor (μm)	Resistencia a la tracción σ (MPa)	Módulo Elástico E (MPa)	Elongación a la rotura ϵ_r (%)
1	196	40,5	3.100,5	9,23
2	196	41,8	2.946,7	8,45
3	196	35,7	1.714,0	6,94
4	196	10,3	2.766,7	9,52
5	145	40,6	2.859,5	4,60
6	145	38,3	2.865,3	4,18
7	145	35,2	2.492,2	12,35
Promedio	174,1	38,9	2.820,7	7,90
Desviación estándar	---	2,6	191,4	2,89

En las Figuras 4.24 y 4.25 se muestra la evolución de cada propiedad con sus valores promediados, y los errores determinados a partir de su desviación estándar. En forma

semejante a lo que se obtuvo del análisis Anova, es posible observar que no existen diferencias significativas en E y σ , pero sí se observa un incremento de casi un 300 % en la elongación a la rotura para la muestra que contiene el PS-ES2*. Este resultado sugiere que la incorporación del copolímero al PS comercial proporciona una mejora en la elongación que sufre el material en respuesta a un esfuerzo de tracción.

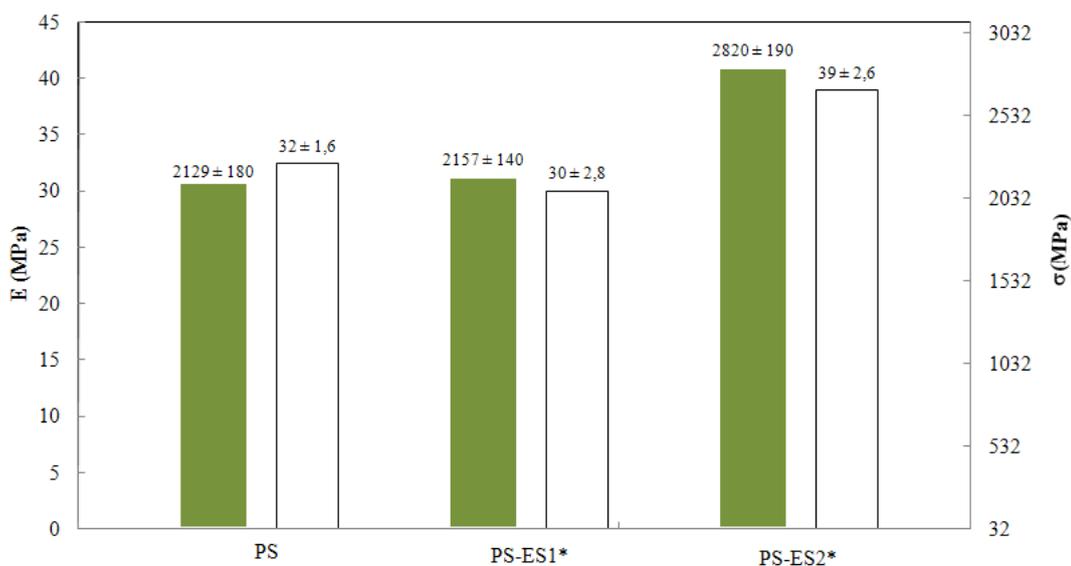


Figura 4.24 Módulo elástico (E) y resistencia a la tracción (σ) para el PS y las mezclas estudiadas.

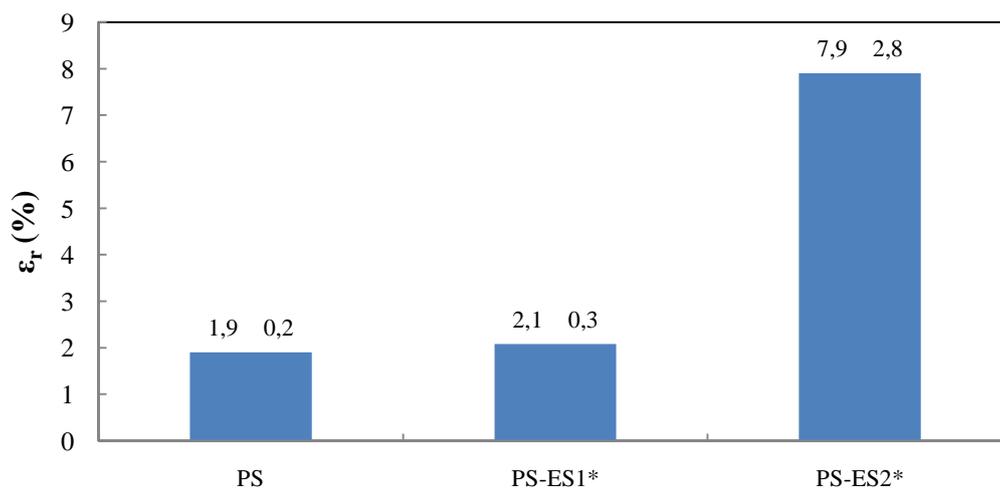


Figura 4.25 Elongación a la rotura para el PS y las mezclas estudiadas.

4.8 Conclusiones

Mediante polimerización aniónica en alto vacío y adición secuencial de monómeros se sintetizaron copolímeros modelo de PS-*b*-PDMS con contenido de PDMS en el rango de 2 a 55 % p/p y con bajos índices de polidispersión (M_w/M_n).

La separación en microfases de los copolímeros en función de la temperatura se siguió por difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS). Las muestras con mayor contenido de PDMS desarrollaron una estructura lamelar bien definida, y cilindros espaciados hexagonalmente dependiendo del contenido de PDMS. Las muestras con bajo contenido de PDMS (menor al 8 % en peso) permanecieron desordenadas después del tratamiento térmico o presentaron fases separadas con una estructura imperfecta. Las morfologías desarrolladas son estables, incluso después de 1 hora de recocido a 200 °C. Las fases de equilibrio fueron concordantes con las predichas por los cálculos de la teoría de campo promedio. Sin embargo, como fue reportado por Chu y col. (1995), el diagrama de fases se encuentra desplazado hacia la zona de bajas fracciones en volumen de estireno.

El comportamiento del auto-ensamblaje de los copolímeros PS-*b*-PDMS en solución se estudió en tres solventes diferentes (ciclohexano, DMAc, y DMF), obteniéndose estructuras auto-organizadas la cuales constan de núcleos de PDMS rodeados por una corona de cadenas de PS. Las características de los agregados micelares, termodinámicamente estables, están relacionadas con la longitud del bloque que forma el núcleo de las micelas y con el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) entre el bloque del núcleo y el disolvente. No se observó la formación de micelas en ciclohexano, lo cual puede atribuirse a las características de buen solvente para ambos bloques del copolímero. Sin embargo, la formación de la corona se desarrolla considerablemente cuando se emplea DMAc como disolvente. El elevado valor del parámetro de interacción de Flory-Huggins para el sistema PDMS-DMAc ($\chi_{\text{PDMS-DMAc}}$) fue suficiente para inducir el auto-ensamblado de las nanopartículas. Estas partículas poseen, sin embargo, un núcleo hinchado y por lo tanto un área central de mayor superficie que permite a las cadenas de PS asumir una conformación de ovillo al azar.

Por último, se obtuvieron mediante síntesis aniónica copolímeros PS-*b*-PDMS empleando reactores con conexiones de tipo Schlenck. Los copolímeros obtenidos con esta técnica se probaron como modificadores de un PS comercial de tipo cristal. Se realizaron

mezclas en fundido para evaluar el efecto que produce la incorporación de hasta un 5 % p/p del copolímero. La mezcla realizada con un 5 % del copolímero que posee una fracción en peso de PDMS de 0,54 (ES2*) y morfología lamelar, presentó un aumento de casi el 300 % en la elongación a la rotura respecto al PS comercial. Por otra parte, el resto de las variables medidas como T_g , módulo elástico (E) y resistencia a la tracción (σ) no se modificaron respecto a los valores del PS comercial en mezclas conteniendo un 5 % p/p de copolímero.

4.9 Referencias

- Aliferis, T., Iatrou, H., *European Polymer Journal* (2008), 44, 2412-2417.
- Allen, C., Maysinger, D., Eisenberg, A., *Colloid Surface B* (1999), 16, 3-27.
- Almdal, K; Mortensen, K; Ryan, A. J.; Bates, F. S., *Macromolecules* (1996), 29, 5940-5947.
- Anderson, D., Smith, L., “*Analysis of Silicones*”, Ed.; John Wiley & Sons: New York, (1974), 247-286.
- Bates, F.S., Fredrickson, G.H., *Annual Review Physical Chemistry* (1990) 41, 525-557.
- Bates, F. S., *Science* (1991), 251, 898–905.
- Bellas, V., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., *Macromolecules* (2000), 33, 6993-6997.
- Brown, W., “*Dynamic Light Scattering. The Method and Some Applications*”, Oxford University Press Inc.: New York (1993).
- Bucknall, D. G., Anderson, H. L., *Science* (2003), 302, 1904-1905.
- Cabral, J. T., Hudson, S. D., *Lab on a Chip* (2006), 6, 427–436.
- Cavalcanti, L. P., Torriani, I. L., Plivelic, T. S., Oliveira, C. L. P., Kellermann, G., Neuenschwander, R., *Review Scientific. Instruments* (2004), 75, 4541-4546.
- Chu, J. H., Rangarajan, P., Adams, J. L., Register, R. A., *Polymer* (1995), 36, 1569–1575.
- Ciolino, A. E., Sakellariou, G., Pantazis, D., Villar, M. A., Vallés E. M., Hadjichristidis N., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2006), 44, 1579-1590.
- Daoud, M., Cotton, J. P., *Journal Physics Paris* (1982), 43, 531-538.
- Davies, W. G., Jones, D. P., *Industrial Engineering Chemistry Products Research Development* (1971), 10, 168–171.
- Discher, B. M., Hammer, D. A., Bates, F. S., Discher, D. E., *Current Opinions Colloid Interface Science* (2000), 5, 125-131.

- Duxin, N., Eisenberg, R., “A. *Transmission Electron Microscopy Imaging of Block Copolymer Aggregates in Solutions*”. In *Soft-Matter Characterization*, Springer, New York (2008).
- Epps, T. H., Bates, F. S., *Macromolecules* (2006), 39, 2676–2682.
- Fetters, L. J., Lohse, D. J., Richter, D., Witten, T. A., Zirkelt, A., *Macromolecules* (1994), 27, 4639–4647.
- Förster, S., Timmann, A., Konrad, M., Schellbach, C., Meyer, A., Funari, S. S., Mulvaney, P.; Knott, R., *Journal Physical Chemistry B* (2005), 109, 1347–1360.
- Fukumine, Y., Inomata, K., Takano, A., Nose, T., *Polymer* (2000), 41, 5367-5374.
- Gehlsen, M. D., Almdal, K., Bates F. S., *Macromolecules* (2002), 25, 939–943.
- Giacomelli, C., Schmidt, V., Aissou, K., Borsali, R., *Langmuir* (2010), 26, 14494-14501.
- Giacomelli, F. C., Riegel, I. C., Petzhold, C. L., Silveira, N. P., Stepnek, P., *Langmuir* (2009), 25, 3487-3493.
- Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., Pitsikalis, M. *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2000), 38, 3211-3234.
- Hamley I.W., “*Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*”, Wiley New York, 2005.
- Hamley, I. W., Koppi, K. A., Rosedale, J. H., Bates F. S., Almdal, K., Mortensen, K., *Macromolecules* (1993), 26, 5959–5970.
- Hammersley, A. P., Scientific software FIT2D; <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/> (accessed July 28, 2009).
- Hariharan, A., Kumar, S. K., Russell, T. P., *Macromolecules* (2002), 24, 4909–4917.
- Hsieh, H., Quirk, R., “*Anionic Polymerization: Principle and Practical Applications*”; Marcel Dekker: New York, 1996.
- Ikkala, O., Brinke, G., *Chemical Communications* (2004), 19, 2131-2137.
- Jakes, J., *Collection Czechoslovak Chemical Communications* (1995), 60, 1781-1797.
- Jeong, U. Y., Kim, H. C., Rodriguez, R. L., Tsai, I. Y., Stafford, C., M., Kim, J. K., Hawker, C. J., Russell, T. P., *Advanced Materials* (2002), 14, 274–276.
- Jones, R. G., Ando, W., Chojnowski, J., “*Silicon Containing Polymers: The Science and Technology of their Synthesis and Applications*”, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
- Jones, R. A. L., “*Soft Condensed Matter*”; Oxford University Press: Oxford, (2002).
- Jung S.K., Ross, C.A., *Nano Letters* (2007) 7, 2046–2050.
- Jung, Y. S., Jung, W., Ross, C. A., *Nano Letters* (2008), 8, 2975–2981.

- Kohlbrecher, J., *Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves*, <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>: 2009.
- Lazzari M., Liu G., Lecommandoux S., “*Block Copolymers in Nanoscience*”. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Darmstadt, Germany (2006).
- Leibler, L. *Macromolecules* (1980), 13, 1602–1617.
- Lodge, T. P., Pudil, B., Hanley, K. J., *Macromolecules* (2002), 35, 4707-4717.
- Lötters, J. C., Olthuis, W., Veltink, P. H., Bergveld, P., *Journal Micromechanics Microengineering* (1997), 7, 145–147.
- Martínez, G., Rojas, J.M., Herrera, R., Castaño, M.V., *International Journal Polymeric Materials* (1997), 38, 7-19.
- Martínez, G., Vázquez, F., Álvarez-Castillo, A., López Castañares, R., Castaño, M.V., *International Journal Polymeric Materials* (2000), 46, 27-40.
- Matsen, M. W., Bates, F. S., *Macromolecules* (1996), 29, 1091–1098.
- Matsen, M. W., Schick, M., *Physics Review Letters* (1994), 72, 2660–2663.
- Morton, M., “*Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*”, Academic Press., New York (1983).
- Mountrichas, G., Mpiri, M., Pispas, S., *Macromolecules* (2005), 38, 940-947.
- Ninago, M. D., Satti, A. J., Ressia, J. A., Ciolino, A. E., Villar, M. A., Vallés, E. M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2009), 47, 4774–4783.
- Ninago, M. D., Ciolino, A. E., Villar, M. A., Giacomelli, F. C., Cernoch, P., Stepánek, P., Schmidt, V., Giacomelli, C., *Chemical Engineering Transactions* (2009), 17, 1807-1812.
- Ning, Z., Xiaoyan, Z., Xiaoli, Z., Jian, X., *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* (2007), 8, 1108-1114.
- Nose, T., *Polymer* (1995), 36, 2243–2248.
- Ober, C. K., Cheng, S. Z. D., Hammond, P. T., Muthukumar, M., Reichmanis, E., Wooley, K. L., Lodge, T. P., *Macromolecules* (2009), 42, 465.
- Owen, M. J., Kendrick, T. C., *Macromolecules* (1970), 3, 458–461.
- Park, S., Lee, D. H., Xu, J., Kim, B., Hong, S. W., Jeong, U.; Xu T.; Russell, T. P., *Science* (2009), 323, 1030–1033.
- Pedersen, J. S., “*Small-Angle Scattering from Surfactants and Block Copolymer Micelles*”. *In Soft-Matter Characterization*, Borsali, R., Pecora, R., Eds., Springer, New York (2008).
- Pedersen, J. S., Gerstenberg, M. C., *Macromolecules* (1996), 29, 1363-1365.

- Petzhold, C. L., Kolshorn, H., Stadler, R., *Macromolecular Chemistry Physics* (1995), 196, 1405-1417.
- Petzhold, C. L., Stadler, R., *Macromolecular Chemistry Physics* (1995), 196, 2625-2636.
- Riess G., *Progress Polymer Science* (2003) 28, 1107-1170.
- Rosati, D., Perrin, M., Navard, P., *Macromolecules* (1998), 31, 4301-4308.
- Rosati, D., Van Loon, B., Navard, P., *Polymer* (2000), 41, 367-375.
- Rueda, D. R., García-Gutiérrez, M. C., Nogales, A., Capitán, M. J., Ezquerro, T. A., Labrador, A., Fraga, E., Beltrán, D., Juanhuix, J., Herranz, J. F., Bordas, J., *Review Scientific Instruments* (2006), 77, 033904.
- Russell, T. P., Hjelm, R. P., Seeger, P. A., *Macromolecules* (1990), 23, 890-893.
- Ryu, D. Y., Shin, C.; Cho, J. H.; Lee, D. H.; Kim, J. K., Lavery, K. A.; Russell, T. P., *Macromolecules* (2007), 40, 7644-7655.
- Saam, J. C., Fearon, F. W. G., *Industrial Engineering Chemistry Products Research Development* (1971), 10, 10-14.
- Saam, J. C., Gordon, D. J., Lindsey, S., *Macromolecules* (1970), 3, 1-4.
- Smid, J., Van Beylen, M., Hogen-Esch, T. E., *Progress Polymer Science* (2006), 31, 1041-1067.
- Software package: Available at: <http://www.chemie.uni-hamburg.de/pc/sfoerster/software.html>
- Štěpánek, P., Tuzar, Z., Kadlec, P., Kriz, J., *Macromolecules* (2007), 40, 2165-2171.
- Štěpánek, P., “*Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*”; Brown, W., Ed., Oxford Science Publications, Oxford (1993).
- Strobl, G., “*The Physics of Polymers*”, Springer, Berlin (2007).
- Uhrig, D., Mays, J. W., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2005), 43, 6179-6222.
- Vavasour, J., Whitmore, M., *Macromolecules* (1993), 26, 7070-7075.
- Wu, N., Zheng, A., Huang, Y., Liu, H., *Journal Applied Polymer Science* (2007) 104, 1010-1018.
- Zhang, L. F., Barlow, R. J., Eisenberg, A., *Macromolecules* (1995), 28, 6055-6066.
- Zhang, L., Eisenberg, A., *Journal American Chemical Society* (1996), 118, 3168-3181.
- Zilliox, J.G., Roovers, J.E.L., Bywater, S., *Macromolecules* (1975), 8, 573-578.

CAPÍTULO 5

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
COPOLÍMEROS PB-*b*-PDMS Y PMMA-*b*-PDMS

5.1 Síntesis aniónica de copolímeros dibloque PB-*b*-PDMS y PMMA-*b*-PDMS

Uno de los objetivos más importantes de la química de polímeros es la síntesis de moléculas con propiedades perfectamente definidas y con un alto grado de homogeneidad estructural (polímeros modelo). Estos polímeros son esenciales para poder establecer correctamente las relaciones existentes entre la estructura química y sus propiedades fisicoquímicas, y para obtenerlos usualmente se emplean técnicas de polimerización aniónica. En particular, la polimerización aniónica en alto vacío permite obtener homo y copolímeros con un control preciso de ciertos parámetros moleculares de interés, como composición, arquitectura y masas molares promedio con una distribución angosta. En esta Tesis se emplearon técnicas de polimerización aniónica en alto vacío para sintetizar copolímeros bloque poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano) (PB-*b*-PDMS) con masas molares, distribución de masas molares y composición química perfectamente definidas. Se sintetizaron copolímeros PB-*b*-PDMS variándose la fracción molar del bloque de PDMS en el rango de 0,10 a 0,65. También se sintetizaron copolímeros bloque poli(metilmetacrilato-*b*-dimetilsiloxano) empleando metilmetacrilato (MMA) y hexametildiclorotrisiloxano (D₃) como monómeros, usando diferentes iniciadores y variándose la fracción molar del bloque de PDMS en el rango de 0,08 a 0,76. Todos los copolímeros obtenidos se caracterizaron fisicoquímicamente empleando Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno (¹H-NMR).

5.1.1 Síntesis de copolímeros poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano) (PB-*b*-PDMS) modelo

Para la síntesis de la serie de copolímeros PB-*b*-PDMS se siguió el procedimiento descrito en la sección 4.2.1. La reacción comenzó con la homopolimerización del bloque de poli(butadieno) (PB) iniciada por *sec*-BuLi⁺. La reacción de polimerización del butadieno se dejó transcurrir por espacio de 24 horas, dado que este lapso de tiempo es el adecuado para lograr la conversión total del monómero inicialmente agregado (Ciolino y col., 2006 y 2008). Transcurrido ese tiempo, se extrajo una alícuota del polímero formado para determinar su masa molar, y luego se prosiguió con la síntesis del segundo bloque mediante el agregado de D₃ monómero, siguiendo la metodología detallada en el Capítulo 3 para la síntesis controlada de PDMS (Ninago y col., 2009). El producto final fue precipitado en metanol frío, redissuelto en tetrahidrofurano (THF), y secado en estufa de vacío hasta peso constante, para luego ser caracterizado fisicoquímicamente.

La composición de los copolímeros se determinó por $^1\text{H-NMR}$, y por FTIR se comprobó la presencia de cada uno de los bloques en los copolímeros obtenidos.

5.1.2 Caracterización química de los copolímeros PB-*b*-PDMS modelo por $^1\text{H-NMR}$.

Los espectros $^1\text{H-NMR}$ de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un equipo Bruker 300 a temperatura ambiente y 300 MHz empleando cloroformo deuterado (CDCl_3) como solvente. La caracterización química de los copolímeros PB-*b*-PDMS se realizó empleando espectroscopia $^1\text{H-NMR}$. Las fracciones molares y en masa se calcularon para cada bloque a partir de los espectros $^1\text{H-NMR}$, considerando para el cálculo las áreas integradas de los H correspondientes a los dobles enlaces de la unidad repetitiva del PB, y los H metílicos unidos a silicio de la unidad repetitiva del PDMS. La Tabla 5.1 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 5.1 Caracterización química de los copolímeros mediante $^1\text{H-NMR}$ y SEC

Muestra	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$M_n^{(b)}$ (g/mol)	$M_w/M_n^{(b)}$	$w_{PB}^{(c)}$	$w_{PDMS}^{(c)}$
BS1	14.300	ND	ND	0,89	0,11
BS2	14.700	ND	ND	0,80	0,20
BS3	10.000	ND	ND	0,50	0,50
BS4	36.000	35.700	1,01	0,36	0,64

^(a) Masa molar promedio en número (M_n) calculada de acuerdo con las cantidades relativas de B y D₃ monómeros agregadas inicialmente.

^(b) Masa molar promedio en número (M_n) y polidispersión (M_w/M_n) determinadas por SEC

^(c) Fracción másica de PDMS y PB (w_{PDMS} , w_{PB}) determinada por $^1\text{H-NMR}$

Se obtuvieron copolímeros con fracciones en peso de PDMS entre 11 y 64 %. Para la serie de copolímeros PB-*b*-PDMS, sólo pudo ensayarse mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) el copolímero BS4 debido a que el equipamiento presentó problemas técnicos que imposibilitaron la finalización de los ensayos.

5.1.3 Caracterización química de los copolímeros PB-*b*-PDMS modelo mediante FTIR

Los espectros FTIR de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet[®] FTIR 520. Se prepararon películas por evaporación de solvente, empleando soluciones al 1 % en peso en *n*-hexano. Los espectros FTIR se registraron con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, y una acumulación de 20 escanes bajo flujo constante de nitrógeno. El análisis por FTIR permitió corroborar la presencia de

bandas características de absorción de cada uno de los monómeros que conforman el copolímero.

En la Figura 5.1 se muestran los espectros FTIR obtenidos para PB y PDMS homopolímeros, y el correspondiente al copolímeros BS2. En el espectro del PB homopolímero puede apreciarse a 3.006 cm^{-1} la banda correspondiente a la vibración del doble enlace $\nu=\text{CH}$ de intensidad media y configuración (cis o trans), mientras que a 2.916 cm^{-1} se observa la banda de vibración asimétrica ($\nu_a\text{C-H}$) del grupo metilo, de intensidad media. A 2.843 cm^{-1} puede apreciarse la banda de vibración simétrica correspondiente al mismo grupo ($\nu_s\text{C-H}$), de intensidad fuerte. En 1.639 cm^{-1} se observa la banda de vibración del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ de intensidad media en configuración (cis), y en 966 cm^{-1} aparece la deformación fuera del plano del doble enlace de configuración (trans). ($\gamma=\text{CH}$), de intensidad media-fuerte.

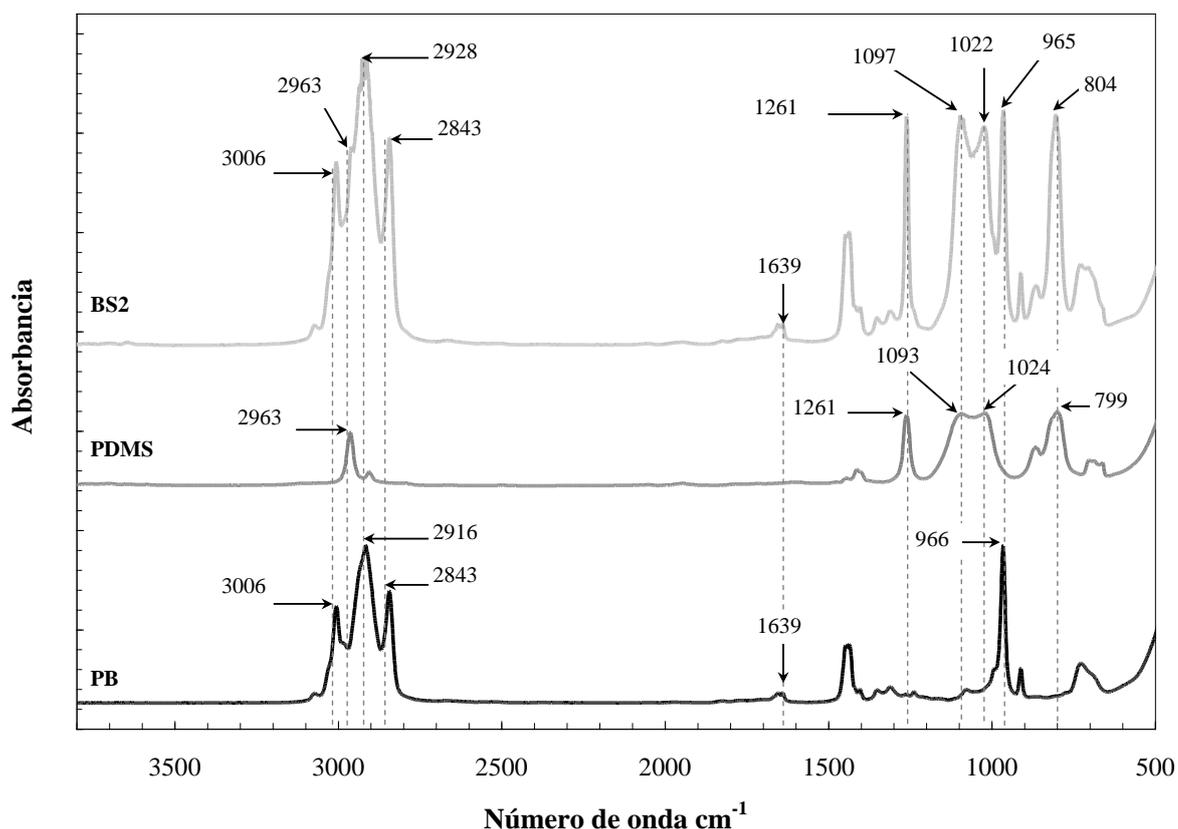


Figura 5.1 Espectro Infrarrojo correspondiente a PB (negro, abajo), PDMS (gris oscuro, medio) y al copolímero BS2 (gris claro, arriba).

Para el PDMS homopolímero se observó la vibración fuera de fase del enlace C-H de los grupos metilos unidos al átomo de silicio a 2.963 cm^{-1} . En 1.264 cm^{-1} aparece la

vibración fuera de fase de los enlaces Si-(CH₃)₂ y O-Si-O; y en 1.093 cm⁻¹, 1.024 cm⁻¹ y 799 cm⁻¹ se observan las bandas de absorción simétricas de los enlaces Si-O-Si y los enlaces de vibración fuera de fase de los enlaces C-Si-C. Para el copolímero BS2, es posible apreciar la presencia de bandas de absorción similares que corresponden a cada uno de los monómeros que constituyen cada uno de los bloques.

5.1.4 Caracterización térmica de los copolímeros PB-*b*-PDMS modelo por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para evaluar el comportamiento térmico de los copolímeros sintetizados se empleó calorimetría diferencial de barrido, DSC. Los valores de temperatura de transición vítrea para los bloques de PB y de PDMS se determinaron en un calorímetro Perkin-Elmer Pyris[®] 1. La calibración se realizó usando procedimientos estándar respecto a temperatura y flujo de calor. El flujo de calor se corrigió mediante sustracción de la línea de base medida en idénticas condiciones. Todos los análisis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Las transiciones de fase se evaluaron en el rango comprendido entre -140 y 0 °C. En la Tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para la caracterización térmica de los copolímeros sintetizados.

Uno de los parámetros de interés es la temperatura de transición vítrea (T_g), que puede ser definida como la temperatura a la que el polímero fundido y sometido a enfriamiento se convierte en un sólido duro, rígido y frágil. El valor exacto de T_g depende de distintos factores tales como la velocidad de calentamiento o la historia térmica previa del material. Por tal motivo, T_g no es considerada una transición termodinámica verdadera (Callister, 1995). En la Tabla 5.2 se observa que los valores de T_g de cada bloque se acercan a los valores correspondientes para los homopolímeros puros (T_g del PDMS puro ≈ -125 °C y T_g del PB puro ≈ -98 °C), (Ciolino, 2005), y que en algunos copolímeros se observó la temperatura de fusión (T_m) de los cristales del bloque de dimetilsiloxano, ya que este polímero se comporta como un material semicristalino a temperaturas del orden de -43 °C. Por tal motivo, al calentarlo desde -140 °C es posible observar picos de fusión que se deben al reordenamiento y fusión de los cristales.

Para las condiciones empleadas en este trabajo, se observó la T_g de los segmentos de PDMS y del PB en valores cercanos a -125 °C y -99 °C respectivamente. Sólo fue posible observar la T_g del bloque presente en mayor proporción (PB para BS1 y BS2 y PDMS para

BS3 y BS4). Por otra parte, los valores de entalpía de fusión normalizados por la fracción en peso de siloxano en el copolímero presentan un buen acuerdo con el valor obtenido para el PDMS homopolímero (Ciolino, 2005).

Tabla 5.2 Caracterización térmica de los copolímeros mediante DSC

Muestra	w _{PB} ^(a)	w _{PDMS} ^(a)	T _{g1} ^(b) (°C)	T _{g2} ^(b) (°C)	T _m ^(b) (°C)	ΔH ^(b) (J/g)	ΔH* ^(c) (J/g)
BS1	0,89	0,11	--	-99,0	--	--	--
BS2	0,80	0,20	--	-99,4	--	--	--
BS3	0,50	0,50	-125,6	--	-36,0	11,9	23,7
BS4	0,36	0,64	-125,1	--	-41,0	18,6	29,2

^(a) Fracción másica de PDMS y PB (w_{PDMS}, w_{PB}) determinada por ¹H-NMR

^(b) Temperaturas de Transición vítrea para cada uno de los bloques del copolímero (T_{g1} y T_{g2}), ΔH corresponde al valor obtenido considerando el área correspondiente al pico de fusión en relación a la masa total de muestra determinados por DSC.

^(c) Corresponde al valor obtenido dividiendo ΔH por w_{PDMS} en el copolímero.

5.2 Síntesis aniónica de copolímeros dibloque PMMA-*b*-PDMS

La polimerización aniónica controlada de metilmetacrilato (MMA) constituye un gran desafío debido al efecto que origina la presencia del grupo éster en el monómero de partida, y la formación de agregados del grupo éster enolato de las cadenas crecientes que promueven la ocurrencia de reacciones secundarias e impiden el perfecto control de la masa molar y la distribución de masas molares del polímero resultante (Baskaran, 2003). Con el objeto de minimizar las reacciones de terminación (ya sea por ciclización del grupo éster, o por agregación de las cadenas crecientes (Ballard y col., 1992), han sido desarrolladas diferentes estrategias de síntesis (Zune y Jérôme, 1999, Baskaran, 2003).

Los métodos de polimerización aniónica de acrilatos y MMA han recibido una considerable atención en los últimos años, debido a que combinan la eficiencia de éstos para prevenir o minimizar reacciones secundarias con los beneficios de las técnicas de polimerización aniónica. En particular, la formación de enlaces policéntricos con el contraíón metálico del iniciador, minimizan enormemente la formación de agregados y, consecuentemente, el ensanchamiento de la distribución de masas molares (Zundel y col., 1998). Teniendo en cuenta los aspectos anteriormente mencionados se sintetizaron

copolímeros bloque de metilmetacrilato-*b*-dimetilsiloxano (PMMA-*b*-PDMS), empleando el aducto entre *sec*-BuLi y difenil etileno (DFE) como iniciador, y adición secuencial de monómeros. La síntesis de estos copolímeros se llevó a cabo empleando diferentes temperaturas y tiempos de reacción, y los productos obtenidos se caracterizaron químicamente mediante resonancia magnética nuclear $^1\text{H-NMR}$, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

5.2.1 Síntesis de copolímeros PMMA-*b*-PDMS

Se sintetizaron copolímeros bloque PMMA-*b*-PDMS a partir de *sec*-BuLi⁺ y DFE, empleando THF como solvente de reacción. El reactor usado para la síntesis se muestra en las Figuras 5.2 y 5.3. Una vez formado el iniciador (por reacción entre *sec*-BuLi⁺ y DFE) se destiló el MMA al balón de reacción, manteniendo la temperatura y la agitación constante durante todo el proceso. La temperatura de reacción (aproximadamente, -78 °C) se consiguió mediante una mezcla frigorífica de isopropanol y nitrógeno líquido. Una vez destilado el monómero, se dejó reaccionar por 30 minutos; se extrajo una alícuota de polímero para calcular su masa molar; y seguido a esto se rompió la ampolla del segundo monómero (D₃) para lograr la síntesis del segundo bloque, según se detalla en el Capítulo 3. La reacción se finalizó por el agregado de 2 a 3 mL de metanol.

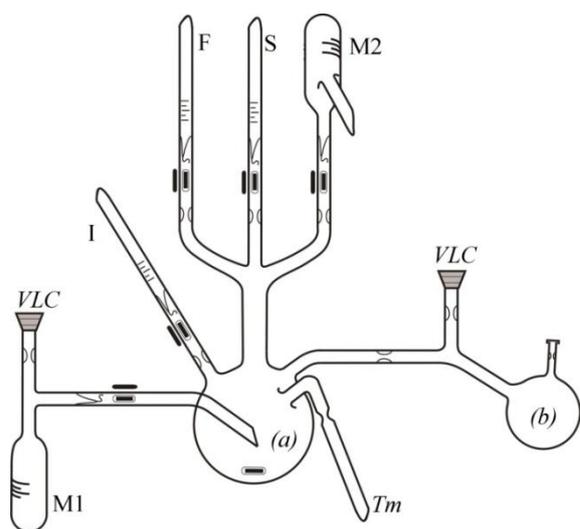


Figura 5.2 Esquema del reactor de polimerización. **Referencias:** M1: MMA, M2: D₃, S: difenil etileno, I: *sec*-BuLi, F: metanol, Tm : toma muestra, (a): reactor de síntesis, (b): purga, VLC: conexiones a la línea de vacío.



Figura 5.3 Reactor de polimerización empleado en la síntesis de copolímeros PMMA-*b*-PDMS.

Los copolímeros PMMA-*b*-PDMS así obtenidos se secaron en estufa de vacío, a temperatura ambiente hasta peso constante para luego caracterizarlos fisicoquímicamente. Para evaluar y comparar las propiedades fisicoquímicas obtenidas en los copolímeros de PMMA-*b*-PDMS, se analizó además una serie de copolímeros bloque de PMMA-*b*-PDMS sintetizada anteriormente en el grupo con otro iniciador.

5.2.2 Caracterización química de los copolímeros PMMA-*b*-PDMS por ¹H-NMR

Los espectros ¹H-NMR de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un equipo Bruker 300 a temperatura ambiente y 300 MHz empleando cloroformo deuterado (CDCl₃) como solvente. Las fracciones molares y en masa de los copolímeros sintetizados se calcularon a partir de los espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear de protón (¹H-NMR) considerando para el cálculo las áreas integradas de los ¹H correspondientes al grupo metoxilo del bloque de MMA, y los ¹H metílicos unidos a silicio del bloque de PDMS.

Los cromatogramas SEC del bloque de MMA de los copolímeros sintetizados se registraron en un equipo Waters 160C, equipado con un refractómetro diferencial Waters 410 con un juego de columnas con porosidad de 500, 10³, 10⁴ y 10⁶ Å. La calibración del equipo se llevó a cabo empleando estándares de poli(estireno) y se utilizó THF como solvente de elución, empleando una velocidad de flujo de 1 mL/min. En las tablas 5.3 y 5.4 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5.3 Caracterización química de los copolímeros obtenidos a partir del iniciador *sec*-BuLi y DFE mediante SEC y ¹H-NMR

Muestra	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$M_w/M_n^{(a)}$	$w_{PMMA}^{(b)}$	$w_{PDMS}^{(b)}$
MMAS1	27.800	1,18	0,08	0,92
MMAS2	47.000	1,56	0,33	0,67
MMAS3	81.400	2,93	0,47	0,53
MMAS4	34.000	1,53	0,76	0,24

^(a) Bloque de PMMA (M_n) e índice de polidispersión (M_w/M_n) en THF a 25 °C calculado como PS determinadas por SEC.

^(b) Fracción másica de PMMA y PDMS (w_{PMMA} , w_{PDMS}) determinada por ¹H-NMR

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos para los copolímeros bloque (MMAS1 a MMAS4) donde se empleó (*sec*-BuLi / DEF) como iniciador. Los copolímeros

presentaron índices de polidispersión (M_w/M_n) menores a 1,6 excepto el copolímero MMAS3 que presentó un índice de polidispersión mayor el cual puede atribuirse a reacciones con impurezas presentes en el reactor durante la reacción.

Tabla 5.4 Caracterización química de los copolímeros obtenidos a partir del complejo (μ) *sec*-BuLi y D₃ mediante SEC y ¹H-NMR

Muestra	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$M_w/M_n^{(a)}$	$w_{PMMA}^{(b)}$	$w_{PDMS}^{(b)}$
MMAS5	---	---	0,42	0,58
MMAS6	177.100	1,68	0,64	0,36
MMAS7	144.500	1,54	0,69	0,31
MMAS8	247.100	1,40	0,80	0,20

^(a) Bloque de PMMA (M_n) e índice de polidispersión (M_w/M_n) en THF a 25°C calculado como PS determinadas por SEC.

^(b) Fracción másica de PMMA y PDMS (w_{PMMA} , w_{PDMS}) determinada por ¹H-NMR

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para los copolímeros (MMAS5 a MMAS8) donde se empleó el complejo (μ) *sec*-BuLi/D₃ como iniciador. En este caso se obtuvieron copolímeros con mayores masas molares e índices de polidispersión (M_w/M_n) menores a 1,7 en todos los copolímeros sintetizados.

5.2.3 Caracterización química de los copolímeros PMMA-*b*-PDMS mediante FTIR

Los espectros FTIR de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet® FTIR 520. Se prepararon películas por evaporación de solvente empleando soluciones al 1 % en peso en THF. Los espectros FTIR se registraron con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango 4000-400 cm⁻¹ con una acumulación de 20 escanes bajo, flujo constante de nitrógeno. El análisis por FTIR permitió corroborar la presencia de bandas características de absorción de cada uno de los monómeros que conforman el copolímero.

En la Figura 5.4 se muestra el espectro FTIR obtenido para PMMA y PDMS homopolímeros, y a modo de ejemplo, uno de los copolímeros sintetizados en esta Tesis (MMAS2). En el espectro del PMMA homopolímero puede observarse una banda de absorción a 2.991 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de los grupos metilo del MMA. A 1.731 cm⁻¹ se observa la banda de vibración del enlace C=O correspondiente al éster. En 1.067 cm⁻¹ y 1.020 cm⁻¹ aparecen las vibraciones de las bandas del enlace ν_{C-O}

correspondientes a oscilaciones acopladas con estiramiento de los enlaces C-O, C-C(=O) y O-C-C asociado a los grupos ésteres; y en 988 cm^{-1} aparece la vibración asimétrica ν_{as} correspondiente al enlace C-O-C. Para el PDMS homopolímero se observa la vibración fuera de fase del enlace C-H de los grupos metilos unidos al átomo de silicio a 2.963 cm^{-1} . A 1.264 cm^{-1} se observa la vibración fuera de fase de los enlaces Si-(CH₃)₂, y a 1.093 cm^{-1} y 1.024 cm^{-1} aparecen las vibraciones correspondientes al enlace O-Si-O. A 799 cm^{-1} se observan las bandas de absorción simétricas de los enlaces Si-O-Si, y los enlaces de vibración fuera de fase de los enlaces C-Si-C. Para el copolímero MMAS2 aparecen bandas representativas de los monómeros que conforman al copolímero.

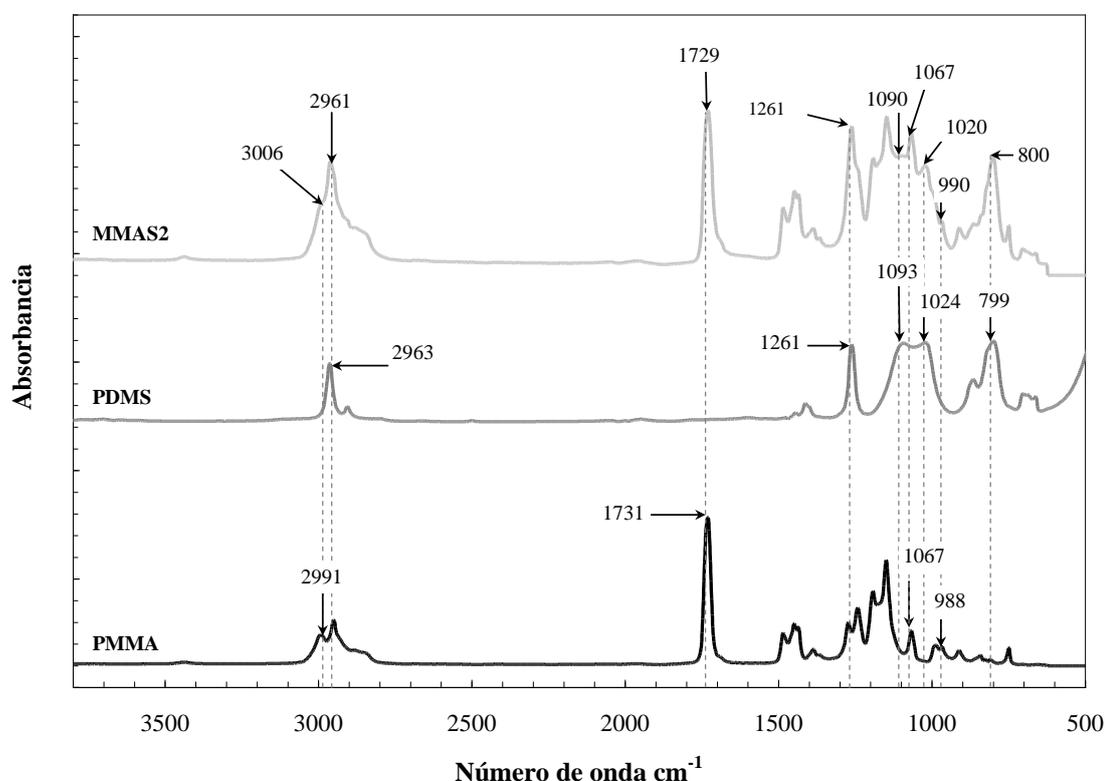


Figura 5.4 Espectro Infrarrojo de PMMA (negro, abajo), PDMS (gris oscuro, medio) y copolímero MMAS2 (gris claro, arriba).

5.2.4 Caracterización térmica de los copolímeros PMMA-*b*-PDMS mediante DSC

El comportamiento térmico de los copolímeros sintetizados se estudió empleando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). El valor de temperatura de transición vítrea (T_g) para el bloque de PMMA se determinó con un calorímetro Perkin-Elmer y Pyris[®] 1. La calibración se realizó usando procedimientos estándar respecto a temperatura y flujo de calor. El flujo de calor se corrigió mediante sustracción de la línea base medida en

idénticas condiciones. Todos los análisis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y el cálculo de la T_g se determinó como el valor medio del delta de capacidad calorífica del material. Las transiciones de fase se estudiaron en el rango comprendido entre 30 y 200 °C para evaluar el comportamiento térmico del bloque de PMMA. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos para la caracterización térmica de los copolímeros ensayados.

Para la primera serie analizada MMAS1 a MMAS4 se observaron valores de T_g en el rango de 120 a 130 °C cercanas al valor de T_g de PMMA homopolímero sindiotáctico ($T_g \approx 132$ °C) (Smith y col., 1992). Para la segunda serie de copolímeros MMAS5 a MMAS8 se observó un valor de T_g comprendido entre 53 y 58 °C, valor similar al reportado para el PMMA isotáctico ($T_g \approx 52$ °C) (Flores y col., 2011). De los resultados obtenidos se desprende que el tipo de iniciador empleado en la síntesis aniónica es capaz de modificar la tacticidad del PMMA preparado.

Tabla 5.5 Caracterización química de los copolímeros mediante $^1\text{H-NMR}$ y DSC

Muestra	$w_{\text{PMMA}}^{(a)}$	$w_{\text{PDMS}}^{(a)}$	$T_g^{(b)}$ (°C)
MMAS1	0,08	0,92	nd
MMAS2	0,33	0,67	129,2
MMAS3	0,47	0,53	121,1
MMAS4	0,76	0,24	125,23
MMAS5	0,42	0,58	53,8
MMAS6	0,64	0,36	55,2
MMAS7	0,69	0,31	58,2
MMAS8	0,80	0,20	58,1

^(a)Fracción másica de PDMS y PMMA (w_{PDMS} , w_{PMMA}) determinada por $^1\text{H-NMR}$

^(b)Temperatura de transición vítrea calculada como el valor medio del delta de capacidad calorífica.

5.3 Conclusiones

Se sintetizó un conjunto de copolímeros PB-*b*-PDMS y PMMA-*b*-PDMS empleando polimerización aniónica en alto vacío. Los copolímeros sintetizados fueron caracterizados químicamente utilizando diversas técnicas analíticas como SEC, ¹H-NMR y DSC. La síntesis de copolímeros PMMA-*b*-PDMS pudo llevarse a cabo empleando y *sec*-BuLi⁺/DFE como iniciadores de polimerización. De estas polimerizaciones se obtuvieron dos series de copolímeros. Empleando el aducto *sec*-BuLi⁺/D₃ como iniciador, se obtuvo un bloque de PMMA sindiotáctico mientras que empleando *sec*-BuLi⁺/DFE como iniciador se obtuvo un bloque de PMMA isotáctico. La caracterización química mostró que la homogeneidad estructural de los materiales sintetizados es muy buena, lográndose copolímeros con un amplio rango de composición química y estructura regular, con índice de polidispersión M_w/M_n menores a 1,7 para un amplio rango de masas molares (30.000 a 250.000 g/mol), este incremento de polidispersión pudo deberse principalmente a que se tuvo un control deficiente de la temperatura de reacción y de las relaciones que existen entre el iniciador y el monómero (D₃) y las relaciones entre iniciador y DFE entre otros factores. Mediante ¹H-NMR se determinaron las composiciones en masa para cada copolímero y empleando FTIR se corroboraron las bandas características de absorción para cada uno de los bloques que componen el copolímero. Empleando DSC, se determinó el valor de temperatura de transición vítrea (T_g) del bloque de PDMS, PB y PMMA para cada copolímero, y la temperatura de fusión (T_m) del bloque de PDMS a temperaturas subambientales, observándose que todos los valores obtenidos fueron similares a los reportados en la bibliografía para los correspondientes homopolímeros.

5.4 Referencias

- Ballard, D., Bowles, R., Haddleton, D., Richards, S., Sellens, R, Twose, D., *Macromolecules* (1992). 25, 5907-5913.
- Baskaran, D., *Progres Polymer Science* (2003), 28, 521-581.
- Callister, W. D., “*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*”, Editorial Reverté, Barcelona (1995), Cap. 5, 481-485.
- Ciolino, A. E., “*Síntesis y Caracterización de copolímeros Modelo*”, *Tesis Doctoral en Química*, Universidad Nacional del Sur (2005).

- Ciolino, A. E., Sakellariou, G., Pantazis, D., Villar, M. A., Vallés, E. M., Hadjichristidis, N., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2006), 44, 1579-1590.
- Ciolino, A. E., Gómez, L. R., Vega, D. A., Villar, M. A., Vallés, E. M., *Polymer* (2008), 49, 5191-5194.
- Flores, J., Corona, M. A., Moscoso, F. J., Oseguera, O. R., Manríquez, R., López-Dellamary, F. A., Mendizábal, E., *Revista Mexicana de Ingeniería Química* (2011), 125-135.
- Ninago, M. D., Satti, A. J., Ressia, J. A., Ciolino, A. E., Villar, M. A., Vallés, E. M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2009), 47, 4774-4783.
- Smith, S., D., De Simone, J. M., Huang, H., H., York, G. A., Dwight, Wilkes, D., Mc Grath, J. E., *Macromolecules* (1992), 25, 2575-2581
- Zundel, T., Teyssié, P., Jérôme, R., *Macromolecules* (1998), 31, 2433.
- Zune, C., Jérôme, R., *Progress Polymer Science* (1999), 24, 631-664.

CAPÍTULO 6

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS PS-*b*-PCL

6.1 Copolímeros bloque basados en ϵ -caprolactona: generalidades

La poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es un polímero semicristalino que, además de ser biodegradable, posee numerosas ventajas entre las que se pueden mencionar su buen poder dispersante para pigmentos; su buena procesabilidad; y su excepcional capacidad para formar mezclas miscibles o parcialmente miscibles con una amplia variedad de polímeros (Contreras y col., 2007). La PCL es un poliéster lineal e hidrofóbico, que puede ser consumido lentamente por microorganismos, y que se obtiene por la polimerización mediante apertura de anillo del monómero cíclico ϵ -caprolactona (ϵ -CL). Presenta un punto de fusión entre 59 y 64 °C, y una temperatura de transición vítrea de - 60 °C (Ludueña y col., 2007, Kunioca y col., 2007). Sus propiedades físicas, y su elevada versatilidad para ser procesado por diferentes técnicas lo convierten en un excelente candidato como sustituto de polímeros en aplicaciones de envasado y embalaje, como así también en áreas específicas tales como medicina y nanotecnología (Flory, 1962, Langer, 1990, Engelberg y Kohn, 1992, Vert y col., 1992, Pulapura y Kohn, 1992, Heuschen y col., 1998, Balsamo y Stadler, 1999, Yam y col., 2000, Albertsson y col., 2003, Broz y col. 2003).

Los polímeros semicristalinos, entre ellos la PCL, presentan una coexistencia de la fase cristalina y amorfa. Por lo tanto, es necesario determinar la relación cuantitativa entre las dos fases para explicar su comportamiento y propiedades. Además, en materiales que se separan en microfases como los copolímeros bloque también puede existir una competencia entre cristalización y separación en fases. Si uno o ambos bloques son semicristalinos, pueden darse distintas situaciones dependiendo de las condiciones de cristalización y de separación en microfases (Xu y col., 2007).

6.1.1 Síntesis de copolímeros bloque poli(estireno- ϵ -caprolactona), PS-*b*-PCL modelo

Los copolímeros bloque obtenidos se sintetizaron empleando síntesis aniónica y adición secuencial de monómeros (Zilliox y col., 1975, Bellas y col., 2000, Hadjichristidis y col., 2000, Ciolino y col., 2006.). Para la síntesis del bloque de PS se empleó *sec*-Bu⁻Li⁺ como iniciador (Figura 6.1), una vez agotado el monómero, se adicionó un exceso de difenil-etileno (DFE). En estas circunstancias, el DFE reacciona con las cadenas vivientes de poli(estiril) litio observándose un cambio de coloración en la solución debido a la formación de 2-poli(estiril-1,1'-difetil-etil litio) (Figura 6.2), que es el macroiniciador responsable de la apertura del anillo de ϵ -CL. La polimerización de este monómero se llevó

a cabo durante 5 minutos de acuerdo a lo reportado por Balsamo (Balsamo y col., 1996), para evitar la escisión de las cadenas en crecimiento.



Figura 6.1 Reactor de síntesis de copolímeros bloque PS-*b*-PCL (solución de PS Li⁺ viviente).



Figura 6.2 Reactor de síntesis de copolímeros bloque PS-*b*-PCL (luego del agregado del DFE).

La reacción se finalizó por el agregado de ácido acético, y el polímero resultante se precipitó en metanol frío. Un esquema del mecanismo de reacción para la obtención de PS-*b*-PCL, se muestra en la Figura 6.3. Todas las reacciones se realizaron en alto vacío, en reactores de vidrio Pyrex[®] equipados con barras imanadas, sellos y constricciones; empleando la técnica de adición secuencial de monómeros.

Por otra parte, para conocer cuál es el efecto que produce la presencia de diferentes bloques amorfos en el proceso de cristalización de la PCL, se estudió una familia de copolímeros bloque de PDMS-*b*-PCL, empleando dimetilsiloxano como bloque amorfo que se une al bloque de ϵ -caprolactona: estos copolímeros fue sintetizados en nuestros laboratorios como parte del trabajo experimental de otra Tesis Doctoral.

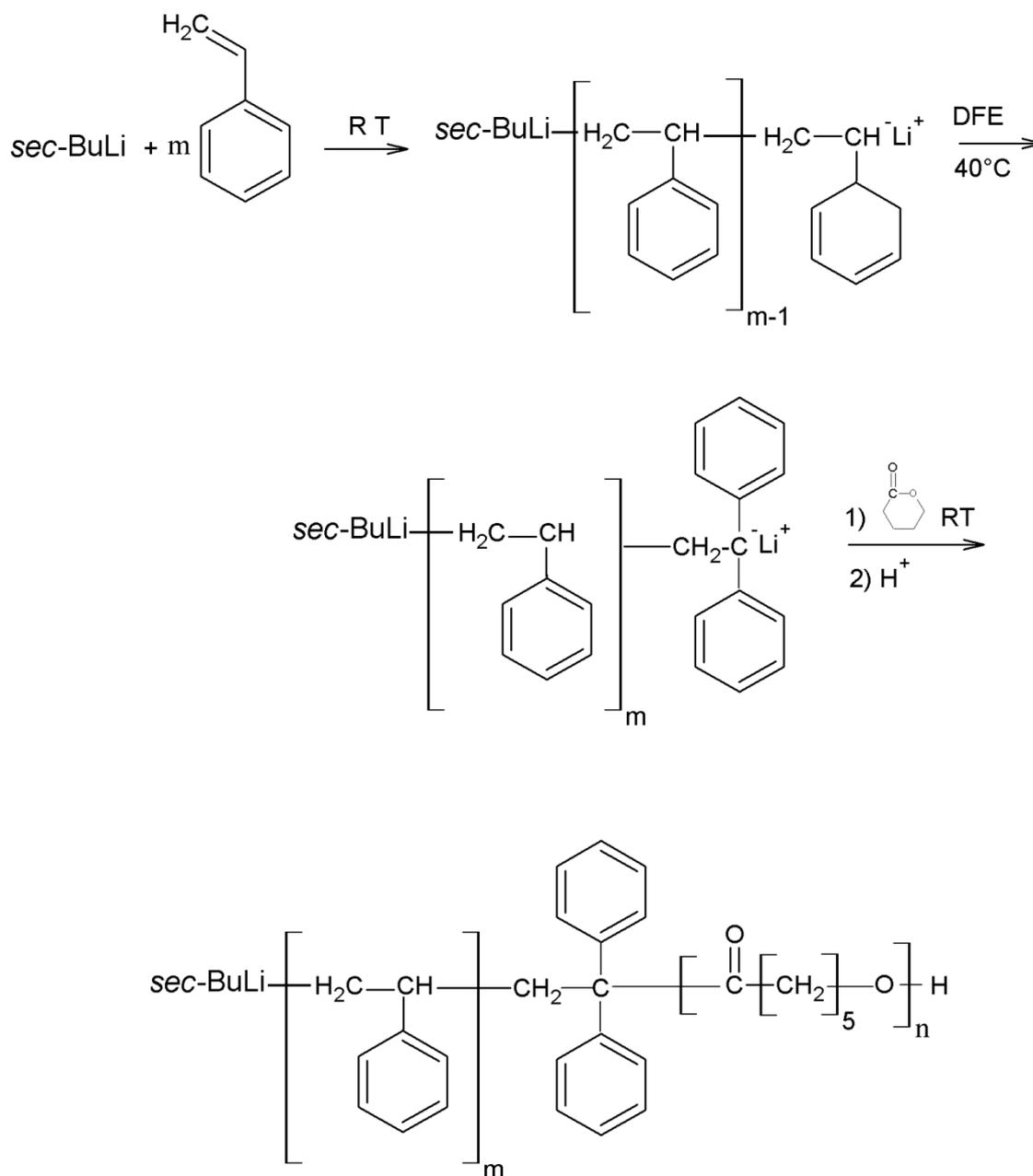


Figura 6.3 Mecanismo de reacción para la obtención de copolímeros bloque PS-*b*-PCL propuesto por Balsamo y col. (1996).

6.2 Caracterización química de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL

La caracterización química se llevó a cabo empleando Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), Resonancia Magnética Nuclear (^1H -NMR), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

6.2.1 Caracterización química de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL mediante FTIR

Los espectros FTIR de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet® FTIR 520. Se prepararon películas por evaporación del solvente empleando soluciones al 1 % en peso en cloroformo. Los espectros FTIR se registraron con una resolución de 4 cm⁻¹ en el rango 4000-400 cm⁻¹, con una acumulación de 20 escanes bajo flujo constante de nitrógeno.

El análisis por FTIR permitió corroborar la presencia de bandas de absorción características de cada uno de los monómeros que forman el copolímero. En la figura 6.4 se muestra el espectro FTIR obtenido para PCL y PS homopolímeros y, a modo de ejemplo, el espectro FTIR correspondiente al copolímero ECL6.

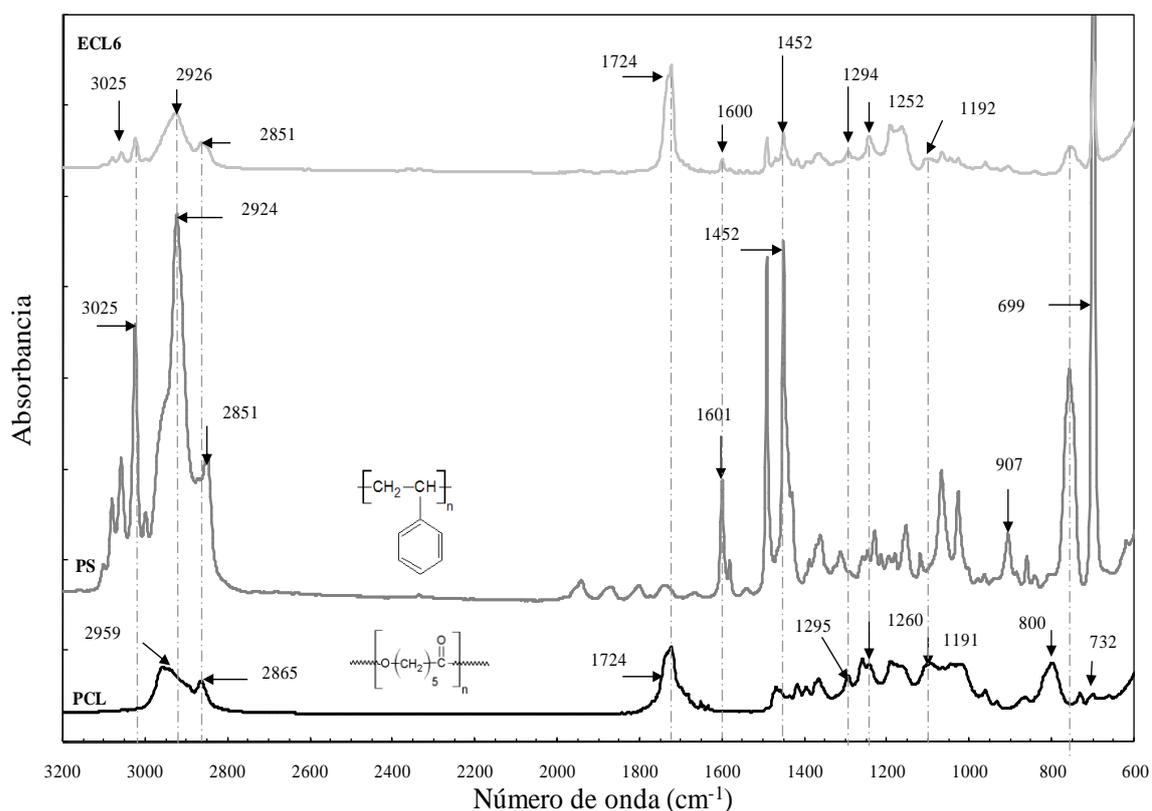


Figura 6.4 Espectros Infrarrojo correspondientes a PCL (negro, abajo), PS (gris oscuro, medio) y copolímero ECL6 (gris claro, arriba).

Para el homopolímero de PCL pueden observarse las bandas de vibración del enlace C-H (ν_{C-H}) a 2.960 cm⁻¹. En 1.724 cm⁻¹ aparece una banda fuerte y aguda debida a las

vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo ($\nu_{C=O}$). En 1.260 cm^{-1} y 1.191 cm^{-1} aparecen bandas débiles resultantes de la vibración de estiramiento del enlace O-C=O; y en 732 cm^{-1} una pequeña banda atribuida a la vibración de flexión de los grupos $(-\text{CH}_2-)_n$ con $n > 4$ (Balsamo y col., 2004).

En el espectro del PS homopolímero pueden observarse las bandas de absorción a 3.025 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace = CH propia de los anillos aromáticos. Las vibraciones correspondientes al grupo metileno ($\nu^S_{\text{CH}_2}$) aparecen a 2.852 cm^{-1} y 2.925 cm^{-1} . Se observan señales correspondientes al enlace C=C, en 1.602 cm^{-1} y 1.452 cm^{-1} ; la primera de intensidad media débil de baja polaridad, y la segunda producto del acoplamiento de estas vibraciones.

La olefina monosustituída presenta una señal en 908 cm^{-1} y en 698 cm^{-1} aparece la señal característica de la deformación del anillo. Para el copolímero ECL6 se observan bandas de absorción de los monómeros que lo componen en 2.927 cm^{-1} , 2.852 cm^{-1} y 1.725 cm^{-1} correspondientes al bloque de PCL; y bandas de absorción situadas en 3.025 cm^{-1} , 1.452 cm^{-1} , 1.252 cm^{-1} y 1.192 cm^{-1} para el bloque de PS.

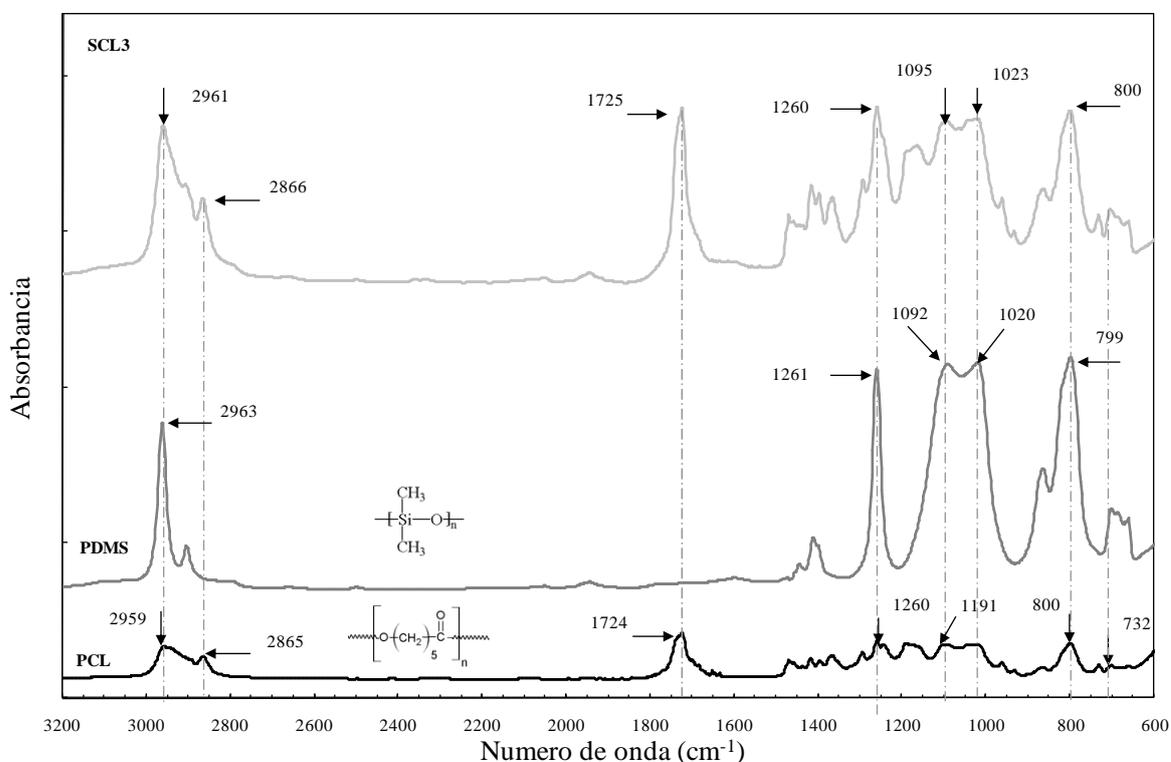


Figura 6.5 Espectro Infrarrojo correspondiente a PCL (negro, abajo), PS (gris oscuro, medio) y el copolímero ES3 (gris claro, arriba).

En la Figura 6.5 se muestran los espectros obtenidos para PCL y PDMS homopolímeros, y el correspondiente al copolímero SCL3. Para el PDMS homopolímero aparecen bandas de absorción en $\nu_{\text{C-H}} = 2.963 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración fuera de fase de los enlaces C-H de los grupos metilos. En 1.261 cm^{-1} se observa la banda correspondiente a las vibraciones fuera de fase de los enlaces Si-(CH₃)₂ y O-Si-O. En 1.093 cm^{-1} , 1.023 cm^{-1} y 800 cm^{-1} se encuentran las bandas correspondientes a la vibración simétrica de los enlaces Si-O-Si y enlaces de vibración fuera de fase C-Si-C. Para el copolímero SCL3 se observan bandas de absorción de cada uno de los bloques que lo componen en 2.960 cm^{-1} , 2.867 cm^{-1} y 1.725 cm^{-1} correspondientes al bloque de PCL; y bandas de absorción situadas en 1.260 cm^{-1} , 1.096 cm^{-1} , 1.023 cm^{-1} y 800 cm^{-1} para el bloque de PDMS.

6.2.2 Caracterización molecular de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)

Las masas molares promedio y la distribución de masas molares de los copolímeros sintetizados se determinaron mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), empleando un sistema constituido por una bomba Waters 515 HPLC y un refractómetro diferencial Waters modelo 410, equipado con cuatro columnas PLGel de $10 \mu\text{m}$ y porosidad de 500, 10^3 , 10^4 y 10^6 \AA , respectivamente. Se empleó tolueno como solvente, a temperatura ambiente, con un caudal de $1,0 \text{ mL/min}$. Se utilizó un volumen de inyección de $200 \mu\text{L}$ y se emplearon estándares de poliestireno (Pressure Chemical) para la calibración del equipo. Las constantes de calibración de Mark-Houwink usadas para cada polímero fueron $K_{PS} = 3,45 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{PS} = 0,62$ para PS y $K_{PDMS} = 2,0 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{PDMS} = 0,62$ para PDMS (Xu y col., 2007). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.1.

Se obtuvieron dos series de copolímeros con contenido de CL entre 10 y 80 % y una estrecha distribución de masas molares ($M_w/M_n < 1,2$). Los copolímeros bloque con PDMS-*b*-PCL presentan un índice de polidispersión mayor el cual puede atribuirse a reacciones de redistribución de cadena en el bloque de PDMS (Ninago y col., 2009).

6.2.3 Caracterización química de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL por ¹H-NMR.

Los espectros ¹H-NMR de los copolímeros sintetizados se obtuvieron en un equipo Bruker 300 a temperatura ambiente y 300 MHz , empleando cloroformo deuterado

(CDCl₃) como solvente. La composición química se determinó a partir de las áreas integradas de las señales de los H correspondientes al anillo del estireno y los H de los grupos metileno unidos al oxígeno del bloque de ε-caprolactona. Mayor información acerca de los espectros correspondientes a cada copolímero y el cálculo de la composición se detalla en el Anexo 3. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.1.

6.2.4 Caracterización térmica de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL mediante DSC

Para evaluar el comportamiento térmico de los copolímeros sintetizados se empleó un calorímetro Perkin-Elmer Pyris 1. La calibración se realizó usando procedimientos estándar respecto a temperatura y flujo de calor. El flujo de calor se corrigió mediante sustracción de la línea de base medida en idénticas condiciones. Todos los análisis se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Caracterización química de los copolímeros mediante SEC, ¹H-NMR y DSC

Muestra	w _{PS} ^(a)	w _{PCL} ^(a)	w _{PDMS} ^(a)	M _w ^(b)	M _w /M _n ^(b)	Tm ^(c) (°C)	X% ^(c)
PCL	--	1	--	139.000	ND	56,9	44,7
ECL 1	0,90	0,10	--	69.500	1,01	52,7	--
ECL 2	0,69	0,31	--	70.600	1,08	58,0	30,8
ECL 3	0,62	0,38	--	29.200	1,02	55,2	26,4
ECL 4	0,61	0,39	--	ND	ND	55,1	23,2
ECL 5	0,57	0,43	--	35.000	1,09	52,3	28,7
ECL 6	0,55	0,45	--	45.800	1,07	54,2	40,4
ECL 7	0,24	0,76	--	33.300	1,04	58,5	32,9
ECL 8	0,13	0,87	--	23.100	1,16	54,8	42,8
SCL 1	--	0,05	0,95	33.900	1,16	57,4	22,4
SCL 2	--	0,45	0,55	52.000	1,23	57,3	36,5
SCL 3	--	0,78	0,22	16.900	1,09	58,5	29,9

^(a) Fracción másica de PCL, PDMS y PS (w_{PCL}, w_{PDMS}, w_{PS}) determinada por ¹H-NMR

^(b) Masa molar promedio en peso (M_w, g/mol) y polidispersión (M_w/M_n) determinadas por SEC

^(c) Temperatura de fusión (Tm) y porcentaje de cristalinidad (X %) del bloque de PCL obtenidos por DSC y corregido con la fracción de w_{PCL}, empleando calor de fusión para PCL 100% cristalina, ΔH₁₀₀ = 136,1 J/g, (Yam y col 1999)

6.2.5 Caracterización térmica de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en una balanza Perkin Elmer TGS-2. Se registró la variación de masa entre 35 y 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno.

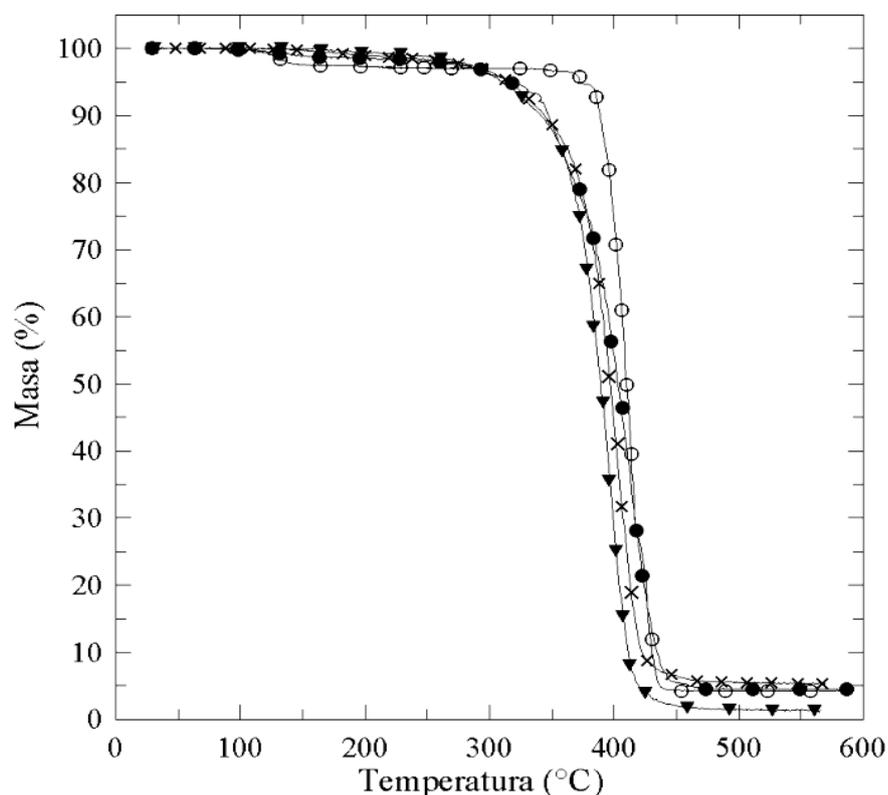


Figura 6.6 Curvas TGA de los homopolímeros PS y PCL y copolímeros.

Referencias: (x) PCL, $M_w = 139.000$ g/mol, (O) PS, $M_w = 48.700$ g/mol, (▼) SCL2 y (●) ECL6.

Para determinar cómo afecta la presencia del bloque de PS ó PDMS en la estabilidad térmica del bloque de PCL, se ensayaron copolímeros con masa molar (M_w) y fracción másica (w_{PCL}) similares. A partir del análisis de las curvas de TGA obtenidas, se determinó cualitativamente la temperatura de inicio de las distintas etapas de degradación en los copolímeros sintetizados. En la Figura 6.6 se muestran las curvas de degradación térmica (TGA) de PS y PCL homopolímeros; y de dos copolímeros seleccionados (SCL2 y ECL6). Puede observarse que las curvas de degradación de los copolímeros muestran un comportamiento similar a la PCL pura y que el PS presenta una estabilidad térmica mayor. Por tal motivo, se ensayaron copolímeros con diferente composición de PS (w_{PS}) para

evaluar la respuesta térmica que presentan estos materiales. En la Figura 6.7 se observa que a valores crecientes de w_{PS} , el proceso de degradación comienza a temperaturas cada vez mayores, y que las curvas de degradación de los copolímeros se posicionan entre las curvas correspondientes a los homopolímeros de PS y PCL.

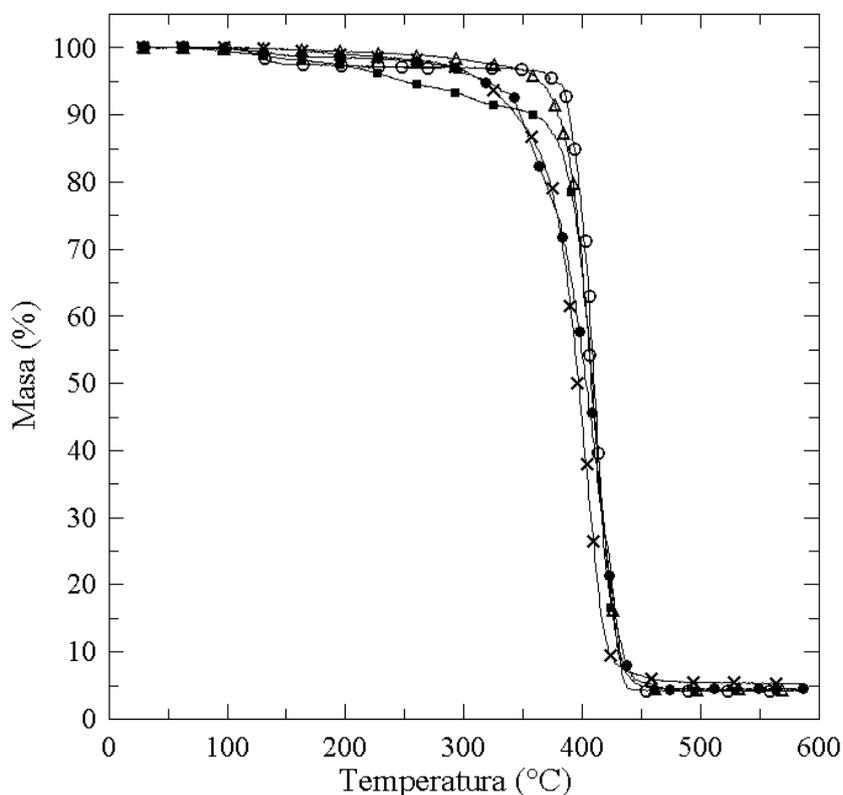


Figura 6.7 Curvas TGA de los homopolímeros PS y PCL y copolímeros.

Referencias: (x) PCL, $M_w = 139.000$ g/mol, (○) PS, $M_w = 48.700$ g/mol, (■) ECL1, (△) ECL2 y (●) ECL6.

De estas curvas pudo determinarse el valor de temperatura a la cual se considera que el proceso de degradación comienza, definida como $T_{0,05}$ (temperatura a la cual el 5 % de la muestra fue degradada). Los valores obtenidos para los copolímeros estudiados se resumen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2 Análisis TGA de PS, PCL y copolímeros

Velocidad de calentamiento β (°C/min)	$T_{0,05}$ (°C)					
	PCL	PS	ECL1	ECL2	ECL6	SCL2
10	309,1	371,9	363,7	310,5	317,1	311,1

Todos los copolímeros presentaron un valor de $T_{0,05}$ mayor al correspondiente a la PCL, pero inferior al del PS, lo que nos indica que la presencia de los bloques de PS y PDMS mejoran su estabilidad térmica. Por otra parte, para tener un mayor conocimiento del efecto que producen estos polímeros en la estabilidad de la PCL, se estudió su cinética de termodegradación.

6.3 Cinética de degradación de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL

La descomposición es uno de los fenómenos que suele ocurrir cuando una muestra se somete a un proceso de calentamiento. Los cambios de masa de la muestra pueden evaluarse como una función de la temperatura (método dinámico), donde la temperatura aumenta, generalmente de forma lineal, de acuerdo a un programa de calentamiento. Para determinar los parámetros cinéticos que caracterizan este cambio, es necesario realizar un estudio cinético (Ozawa, 1965).

Definiendo el grado de conversión (α) como:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (6.1)$$

donde m_i y m_f son la masa inicial y final y m es la masa en un instante (t) dado. Dado que la conversión es una función de la pérdida de masa, y que el análisis termogravimétrico relaciona la conversión con la temperatura o el tiempo, se podría utilizar un modelo cinético para describir la degradación térmica del material. La ecuación general de la velocidad de degradación de polímeros y resinas viene definida por la siguiente expresión:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k_{(T)} f_{(\alpha)} \quad (6.2)$$

donde α es el grado de conversión, $k_{(T)}$ la constante de velocidad que depende de la temperatura y $f_{(\alpha)}$ una función que depende del mecanismo de degradación térmica de cada material. Debido a que el cambio de masa es función de la temperatura, la constante de velocidad podría expresarse de la siguiente manera:

$$k_{(T)} = A e^{(-E_{ad}/RT)} \quad (6.3)$$

donde A es un factor pre exponencial, E_{ad} es la energía de activación de descomposición y R la constante de los gases. Combinando las expresiones 6.2 y 6.3, la velocidad de reacción puede escribirse como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{(-E_{ad}/RT)} f_{(\alpha)} \quad (6.4)$$

Por otra parte, la velocidad de descomposición depende de la presión parcial de los gases originados en la termodegradación (gases producto), por lo que la expresión anterior debería incluir además una función de la presión. No obstante, en la mayoría de los casos se trabaja con un flujo de gas inerte a presión constante con lo que la influencia de los gases producto suele ser despreciada. En ensayos dinámicos, la temperatura varía comúnmente con una velocidad de calentamiento constante y controlada (β), y la variación en el grado de conversión puede ser analizada como una función de la temperatura. En estos casos la ecuación de velocidad puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (6.5)$$

donde $\beta = dT/dt$ es la velocidad de calentamiento. Despejando $d\alpha/dT$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt} \quad (6.6)$$

combinando las ecuaciones 6.4 y 6.6 se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A e^{(-\frac{E_{ad}}{RT})} f_{(\alpha)} \quad (6.7)$$

Separando variables e integrando esta ecuación desde una temperatura inicial T_0 , que corresponde a una conversión α_0 , hasta la temperatura del pico T_p con una conversión α_p obtenemos la expresión:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f_{(\alpha)}} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{(-E_{ad}/RT)} dT \quad (6.8)$$

Si T_0 es suficientemente baja, es razonable suponer que $\alpha_0 = 0$, y considerando que no existe reacción entre 0 y T_0 se puede definir la función integral de conversión, $g(\alpha)$, como:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{(-E_{ad}/RT)} dT \quad (6.9)$$

donde A, E_{ad} y $f(\alpha)$ son valores a determinar experimentalmente, y $g(\alpha)$ es la función integral de conversión a la que responde la degradación de la muestra. Para poder determinar los parámetros cinéticos se utilizó el método integral propuesto por Flynn-Wall-Ozawa (Ozawa, 1965), en este método se integra la ecuación (6.9).

Para ello se introduce la variable $x = E_{ad}/RT$, despejando T, diferenciando y cambiando los límites de integración se obtiene:

$$g(\alpha) = \int_{\infty}^x \frac{A}{\beta} \left(-\frac{E_{ad}}{R}\right) \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{A E_{ad}}{\beta R} p(x) \quad (6.10)$$

donde $p(x) = - \int_{\infty}^0 \frac{e^{-x}}{x^2} dx$.

Esta nueva integral puede ser evaluada para varios valores de x existiendo en la bibliografía diferentes aproximaciones. Una de las series más comúnmente empleadas para la estimación del polinomio, es la expansión de Schömilch, utilizada con buenos resultados por Doyle (1995) donde tomando sólo los dos primeros términos de la expansión en serie, la expresión de p(x) resulta:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \quad (6.11)$$

la cual para valores de x mayores a 20 y aplicando logaritmos puede expresarse como $\log p(x) \approx -2,315 - 0,457 x$.

Ozawa, desarrolló un método en el que usaba la aproximación de Doyle para poder determinar la energía de activación sin necesidad de conocer el orden de reacción, con lo cual la expresión 6.10 se transforma en:

$$g(\alpha) = \frac{A E_{ad}}{\beta R} \frac{e^{-x}}{x(x+2)} \quad (6.12)$$

Reordenando y aplicando logaritmos se obtiene:

$$\log \beta = \log \left(\frac{A E_{ad}}{R g(\alpha)} \right) - 2,315 - \frac{0,457 E_{ad}}{RT} \quad (6.13)$$

Graficando $\log \beta$ versus $1/T$ se obtiene una recta a partir de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación de degradación E_{ad} .

A partir de las curvas obtenidas por análisis termogravimétrico a diferentes velocidades de calentamiento, es posible determinar la energía de activación de degradación (E_{ad}) del polímero usando el método propuesto por Ozawa (1965). El método requiere varias curvas TGA a diferentes velocidades de calentamiento (β). Las Figuras 6.8, 6.9 y 6.10 muestran las curvas TGA para la PCL homopolímero y dos de sus copolímeros SCL2 y ECL6, obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 10, 20$ y 40 ° C/min). A partir de los datos de pérdida de masa obtenidos en cada uno de los ensayos a diferentes velocidades (β), se pudo determinar el grado de conversión (α) a una determinada temperatura.

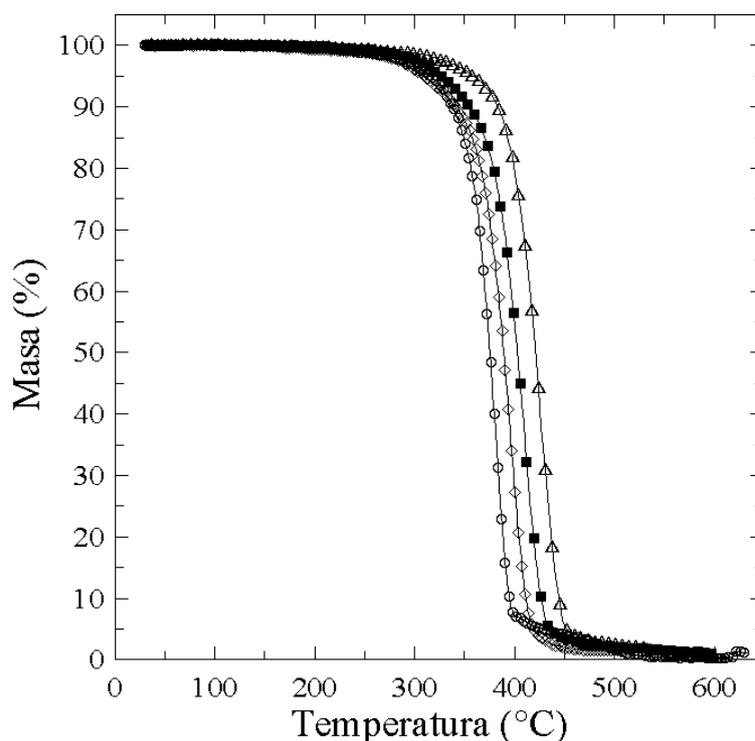


Figura 6.8 Curvas TGA para PCL homopolímero a diferentes velocidades de calentamiento
Referencias: (○) $\beta = 5$ °C/min, (◇) $\beta = 10$ °C/min, (■) $\beta = 20$ °C/min y (△) $\beta = 40$ °C/min.

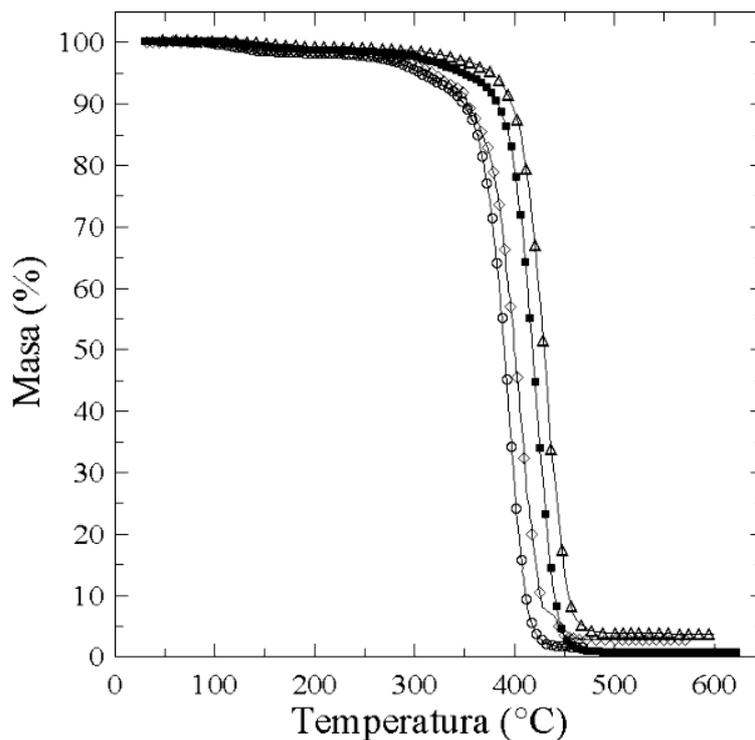


Figura 6.9 Curvas TGA para el copolímero ECL6 a diferentes velocidades de calentamiento.
Referencias: (○) $\beta = 5$ °C/min, (◇) $\beta = 10$ °C/min, (■) $\beta = 20$ °C/min y (△) $\beta = 40$ °C/min.

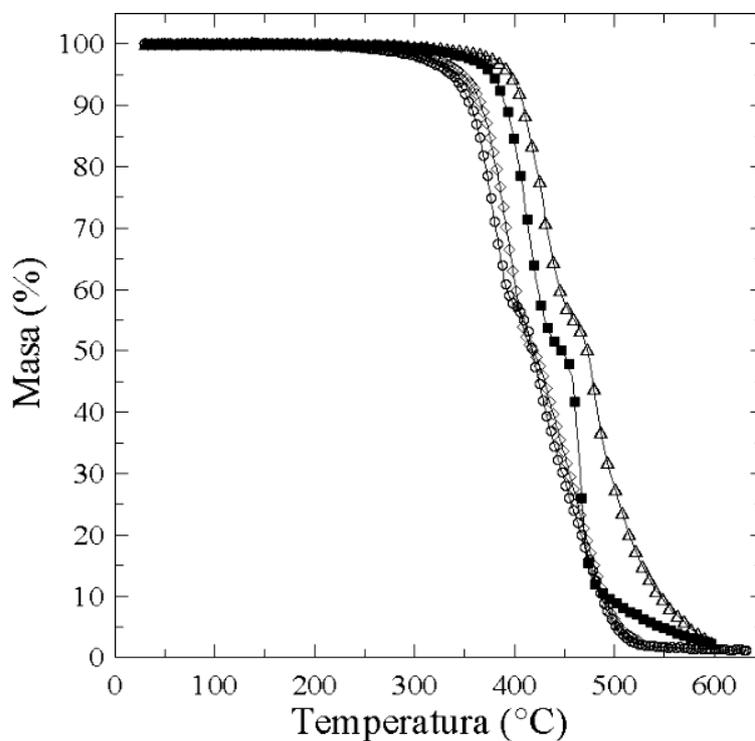


Figura 6.10 Curva TGA para el copolímero SCL2 a diferentes velocidades de calentamiento.
Referencias: (○) $\beta = 5$ °C/min, (◇) $\beta = 10$ °C/min, (■) $\beta = 20$ °C/min y (△) $\beta = 40$ °C/min.

En la Tabla 6.3 se muestran las temperaturas $T_{0,05}$ y el porcentaje de masa perdido para la PCL y los copolímeros SCL2 y ECL6 en todo el rango de velocidades de calentamiento ensayados.

Tabla 6.3 Resultados TGA de PCL y copolímeros

Velocidad de calentamiento β (°C/min)	% Masa perdida			$T_{0,05}$ (°C)		
	PCL	SCL2	ECL6	PCL	SCL2	ECL6
5	5,03	5,02	5,02	310,5	337,1	307,1
10	5,02	5,00	5,05	316,2	347,6	317,9
20	5,07	5,00	5,03	327,4	378,1	350,1
40	5,24	5,56	5,08	361,3	398,3	378,3

El valor de $T_{0,05}$ aumentó en ambos copolímeros respecto a la PCL, siendo más evidente para el copolímero PDMS-*b*-PCL. El mismo efecto se observó en todas las velocidades de calentamiento ensayadas.

En la Figura 6.10 se observan dos perfiles de la curva de degradación (TGA). La primera región de la curva (entre el 100 y 50 % de pérdida de masa) podría atribuirse a la degradación del bloque de PCL debido a que este polímero posee una temperatura de degradación menor a la del PDMS, y la segunda región al bloque de PDMS. En el caso del copolímero ECL6 (Figura 6.9), que posee un bloque de PS unido a la cadena de PCL, no se observan cambios en el perfil de la curva de degradación, probablemente debido a la similitud en los valores de $T_{0,05}$ del PS y la PCL.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se muestran los valores de $\log \beta$ en función de la inversa de la temperatura para valores de conversión (α) comprendido entre 0,02 y 0,9 tanto para PCL como para ECL6. De los resultados obtenidos de la representación de $\log \beta$ versus $1/T$ se obtiene una recta, de cuya pendiente, puede calcularse la energía de activación de degradación E_{ad} .

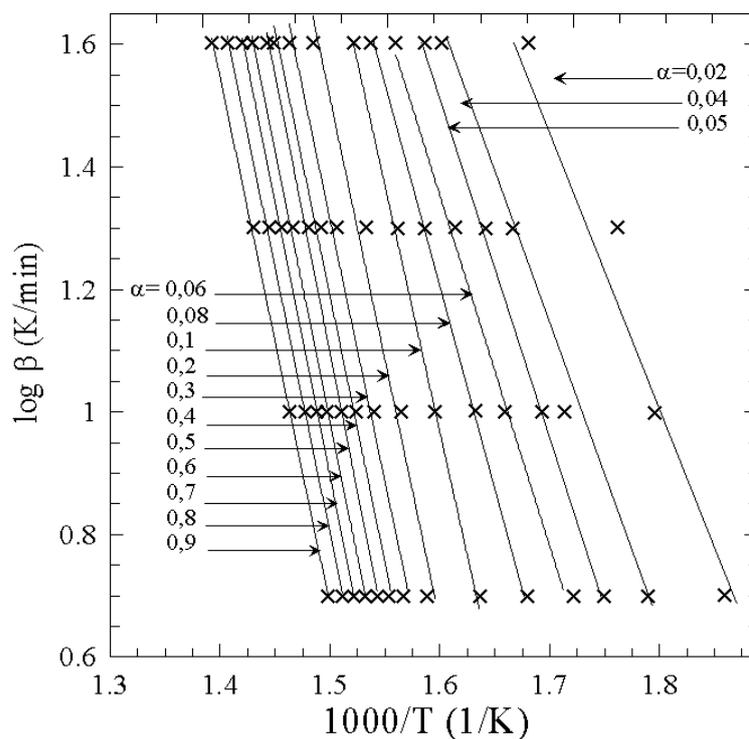


Figura 6.11 Dependencia del logaritmo de la velocidad de calentamiento $\log \beta$ en función de $1/T$ para el homopolímero PCL.

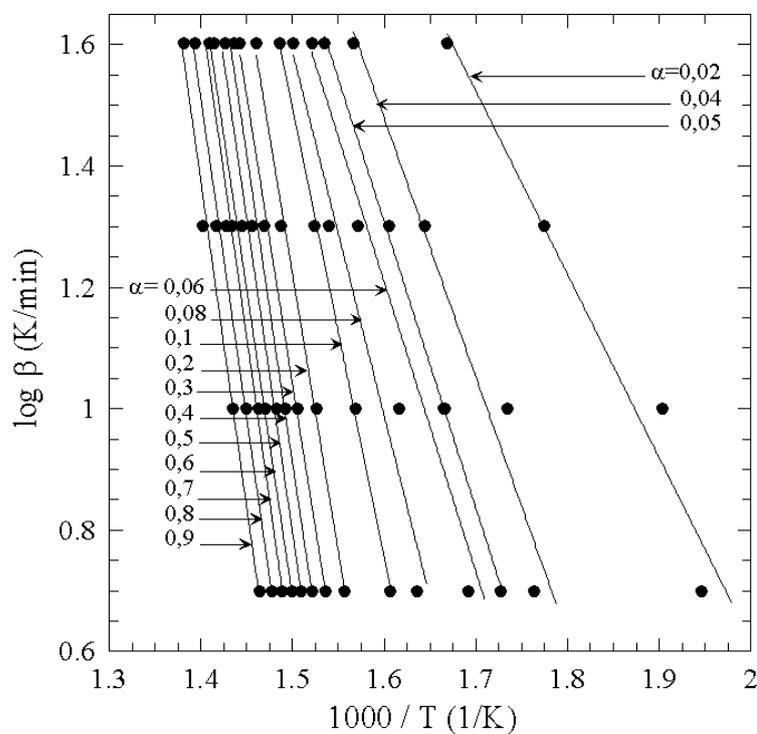


Figura 6.12 Dependencia del logaritmo de la velocidad de calentamiento $\log \beta$ en función de $1/T$ para el copolímero ECL6.

Las energías de activación de degradación para la PCL, y sus copolímeros SCL2 y ECL6 se resumen en las Tablas 6.4 y 6.5 para el rango de conversión entre 0,02 y 0,9.

Tabla 6.4 Energía de activación a la degradación, E_{ad} (kJ/mol) empleando el método de Ozawa, a diferentes grados de conversión (α) en el rango de 0,2 a 0,9

Conversión (α)	PCL	SCL2	ECL6
0,90	156,7	148,0	196,0
0,80	157,4	150,9	191,9
0,70	162,8	152,6	197,3
0,60	160,8	154,4	191,1
0,50	165,5	145,5	184,9
0,40	158,0	139,1	177,1
0,30	156,6	134,7	166,1
0,20	155,4	132,5	157,1
Promedio	159,2	144,7	182,7
Desviación estándar	3,5	8,3	14,9

Tabla 6.5 Energía de activación a la degradación, E_{ad} (kJ/mol) empleando el método de Ozawa, a diferentes grados de conversión (α) en el rango de 0,02 a 0,1

Conversión (α)	PCL	SCL2	ECL6
0,10	126,5	122,1	119,5
0,08	87,1	121,1	109,1
0,06	80,3	105,4	87,6
0,05	78,0	102,1	86,2
0,04	77,1	98,9	78,6
0,02	76,6	90,1	72,1

La PCL homopolímero presentó un valor promedio de energía de activación de degradación de $E_{ad} = 159$ kJ/mol, valor que está de acuerdo con el reportado por Abdellatif y col. (2007). El copolímero con el bloque de PDMS (SCL2) mostró una disminución en el valor promedio ($E_{ad} = 144$ kJ/mol) y el copolímero con el bloque de PS (ECL6), mostró un incremento ($E_{ad} = 182$ kJ / mol). En la Figura 6.13 se presenta la evolución de la energía de

activación de degradación (E_{ad}) en función del grado de conversión (α). Tanto el homopolímero de PCL como los copolímeros SCL2 y ECL6 estudiados, presentaron dos mecanismos de degradación: el primero correspondiente al intervalo de conversión ($\alpha = 0,02 - 0,1$) donde se parte de un valor inicial de $E_{ad} = 76$ kJ/mol, el cual va aumentando hasta alcanzar un valor de 126 kJ/mol; y un segundo mecanismo de degradación cuando el valor de la energía de activación se estabiliza en 159 ± 3 kJ/mol para un grado de conversión mayor ($\alpha = 0,2 - 0,8$). Estos valores concuerdan con los reportados en la literatura para la degradación de mezclas físicas de PS y PCL con composiciones similares a la de los copolímeros estudiados (Abdellatif y col., 2007, Pushkaraj y col., 2008).

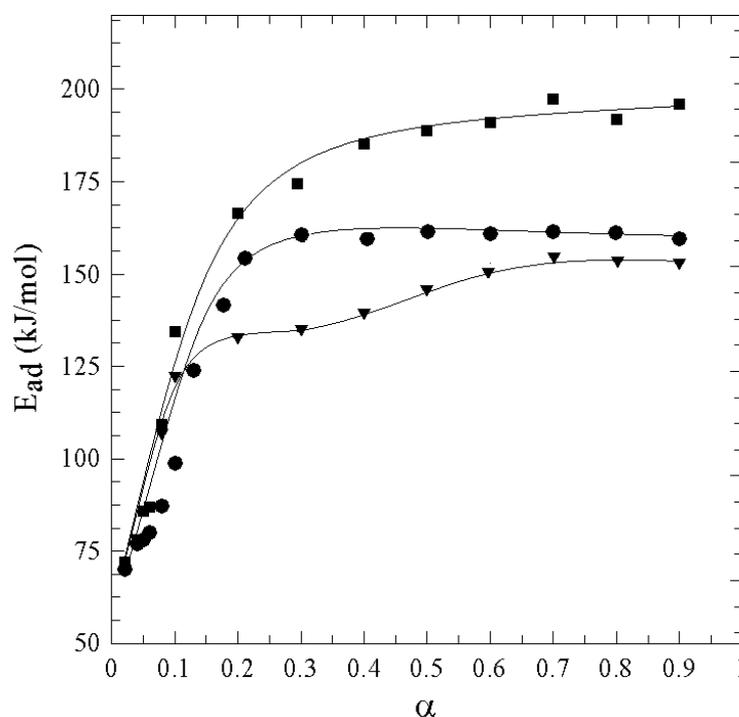


Figura 6.13 Dependencia de E_{ad} con α . Referencias: (●) PCL, (▼) SCL2, (■) ECL6.

6.4 Cristalización isotérmica de PCL en copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL

Los copolímeros semicristalinos en bloque suelen presentar una variada riqueza en la morfología debido la formación de microfases y al proceso de cristalización (Hatakeyama y col., 1994). Este comportamiento está determinado por la fuerza de segregación de fases, la cual modifica la morfología del material. Las propiedades de los polímeros semicristalinos dependen, entre otras características, de su estructura química y de las condiciones de cristalización. Controlando o variando las condiciones de cristalización se

puede modificar el tamaño de los cristales finales; el grado de cristalinidad; y la microestructura de las entidades cristalinas formadas. Por esta razón, el estudio cinético de la cristalización es una herramienta usada para modelar las propiedades físicas de polímeros semicristalinos.

6.4.1 Cristalización isotérmica empleando DSC

La transformación de un polímero desde su estado fundido a un sistema semicristalino no es instantánea, y se requieren dos procesos básicos. En el primer proceso, se produce la iniciación o nucleación, en la cual aparece una nueva fase que se desarrolla dentro de la fase amorfa fundida en la que se encuentra. El segundo proceso consiste en el crecimiento de la nueva fase a expensas de la fase amorfa donde está integrado el núcleo. Variables tales como la velocidad global de cristalización isotérmica pueden calcularse a partir de dos magnitudes: la velocidad de formación de núcleos y la velocidad de crecimiento de tales núcleos hasta formar el agregado cristalino final.

El estudio teórico de la cinética de cristalización de polímeros fue desarrollado por Von Göler y Sachs, quienes determinaron que el modo de nucleación podría desarrollarse en forma simultánea y esporádica, entendiéndose por nucleación simultánea aquella en la que todos los cristales nuclean simultáneamente sin considerar el impedimento que ejercen unos núcleos sobre el crecimiento de otros (Mandelkern, 2004). El número de núcleos generados en un intervalo de tiempo, puede ser expresado de la siguiente forma:

$$dn = N(t) (1 - V_{(c)}) dt \quad (6.14)$$

donde $V_{(c)}$ es la fracción de material transformado al tiempo t , y N es la frecuencia de nucleación por unidad de masa no transformada.

Posteriormente, se desarrollaron expresiones que consideran el impedimento que ejercen unos núcleos sobre otros, basadas en el hecho de que los núcleos se encuentran situados al azar en la masa en cristalización y no podrán desarrollarse completamente al estar impedidos por la masa ya transformada. Este efecto es tenido en cuenta por la expresión de Avrami (1939)

$$V_{(c)} = 1 - \exp(-K t^n) \quad (6.15)$$

La constante K es una constante de velocidad de cristalización, y el valor del exponente n depende del mecanismo de nucleación y de la forma de crecimiento del cristal. En la Tabla 6.6 se presentan valores para el exponente de Avrami (n) para los siguientes casos:

- a) Geometría de crecimiento: cilíndrica, en forma de disco y esférica
- b) Modo de nucleación: simultánea y esporádica (entendiéndose por nucleación simultánea aquella en la que todos los cristales nuclean simultáneamente alcanzado todos el mismo radio al tiempo t; y por la esporádica aquella en las que unos cristales crecen más rápidamente que otros).

Tabla 6.6 Exponente de Avrami (n) para distinto tipo de geometría y nucleación

Exponente de Avrami (n)	Geometría de Crecimiento	Modo de Nucleación
1,0	Cilíndrica	Simultánea
1,0	Disco	Simultánea
1,5	Esférica	Simultánea
1,5	Cilíndrica	Esporádica
2,0	Disco	Simultánea
2,0	Disco	Esporádica
2,0	Cilíndrica	Esporádica
2,5	Esférica	Esporádica
3,0	Esférica	Simultánea
3,0	Disco	Esporádica
4,0	Esférica	Esporádica

Cuando la nucleación no se desarrolla de forma homogénea, es decir, cuando la velocidad de nucleación no es constante o bien existen en el sistema heterogeneidades que inducen la cristalización, el exponente (n) no alcanza a tomar valores enteros, tomando valores comprendidos entre 1 y 2 para el caso de nucleación monodimensional; entre 2 y 3 cuando la nucleación es bidimensional y entre 3 y 4 cuando la nucleación es tridimensional.

Por otra parte, como V_c representa la fracción relativa de material cristalizado, su valor se calcula como la relación de energía entregada para llevar a cabo dicha transición de fase,

y puede expresarse como la relación de calor generado durante el proceso de cristalización al tiempo t respecto al calor generado al tiempo infinito, t_{∞} .

$$V_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\infty}} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^{\infty} \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} \quad (6.16)$$

donde ΔH_t y ΔH_{∞} son el calor generado al tiempo t y al tiempo infinito t_{∞} respectivamente, y (dH/dt) es la variación de entalpía a esos tiempos (Gan y col., 1996, Chen y col., 1998, Krikorian y col., 2004). Utilizando la expresión de Avrami (1939), para un polímero semicristalino como la PCL, la fracción volumétrica cristalina (V_c) puede calcularse como:

$$V_c = \frac{w_c}{w_c + (\rho_c / \rho_a) (1 - w_c)} \quad (6.17)$$

donde ρ_c y ρ_a son la densidad de la PCL cristalino y amorfa, respectivamente (Childs y col., 2001) y w_c es la fracción de masa cristalina obtenida a partir de la ecuación (6.18):

$$w_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\infty}} \quad (6.18)$$

donde ΔH_{∞} es el valor de la entalpía al final del proceso de cristalización isotérmica y ΔH_t es la entalpía de cristalización para un tiempo t dado.

Una vez definidos los parámetros involucrados en el proceso de cristalización, la ecuación (6.15) puede ser re-escrita en términos de logaritmos, obteniéndose la siguiente expresión

$$\log [-\ln (1 - V_c)] = n \log t + \log K \quad (6.19)$$

Cuando la representación de la ecuación de Avrami muestra una línea recta, se considera un único sistema de crecimiento. Para el caso en que existan dos especies en crecimiento o bien la recta presente dos o más tramos, quedará definido en cada tramo la geometría de crecimiento y la velocidad de nucleación. Por otra parte, la dependencia de K con el grado de enfriamiento puede representarse a partir de una ecuación del tipo Arrhenius de la siguiente manera:

$$K = k_0 \exp \left[\frac{E_a}{RT_c} \right] \quad (6.20)$$

donde k_0 es un factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, y T_c la temperatura de cristalización del ensayo.

Los ensayos de cristalización isotérmica se realizaron en el rango de temperaturas de 40 a 48 °C, con incrementos de 2 °C. Un esquema de la rampa de calentamiento empleada se muestra en la Figura 6.14. Los ensayos de DSC se llevaron a cabo en un equipo Perkin-Elmer® Pyris 1. Todas las experiencias se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno utilizando 0,01 g de copolímero en cada ensayo. El análisis se llevó a cabo siguiendo la siguiente secuencia experimental:

- i). Se calentó la muestra de 30 a 90 °C a una velocidad de calentamiento de 10° C/ min.
- ii). Se mantuvo a temperatura constante (90 °C) durante 5 minutos.
- iii). Se enfrió rápidamente (60 °C/min) hasta la temperatura de ensayo (T_c) con el propósito de evitar la cristalización del bloque de PCL y así poder analizar el proceso de cristalización isotérmica.
- iv). Cristalización isotérmica a T_c .
- v). Una vez finalizada la cristalización del bloque de PCL, se calentó la muestra hasta 90 °C a 10 °C/min para determinar el calor de fusión (ΔH_∞) y el porcentaje de cristalinidad.

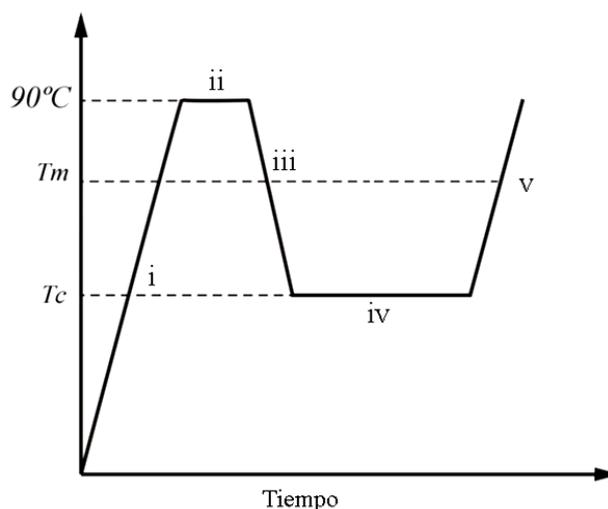


Figura 6.14 Secuencias de calentamientos, enfriamientos y pasos isotérmicos empleados en la cristalización isotérmica de PCL.

En la Figura 6.15 se muestran los datos experimentales obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la cristalización isotérmica de PCL homopolímero y de dos de los copolímeros analizados: ECL6 y SCL2. En las gráficas puede observarse un aumento inicial de la curva correspondiente a la estabilización térmica del equipo (Mandelkern, 2004).

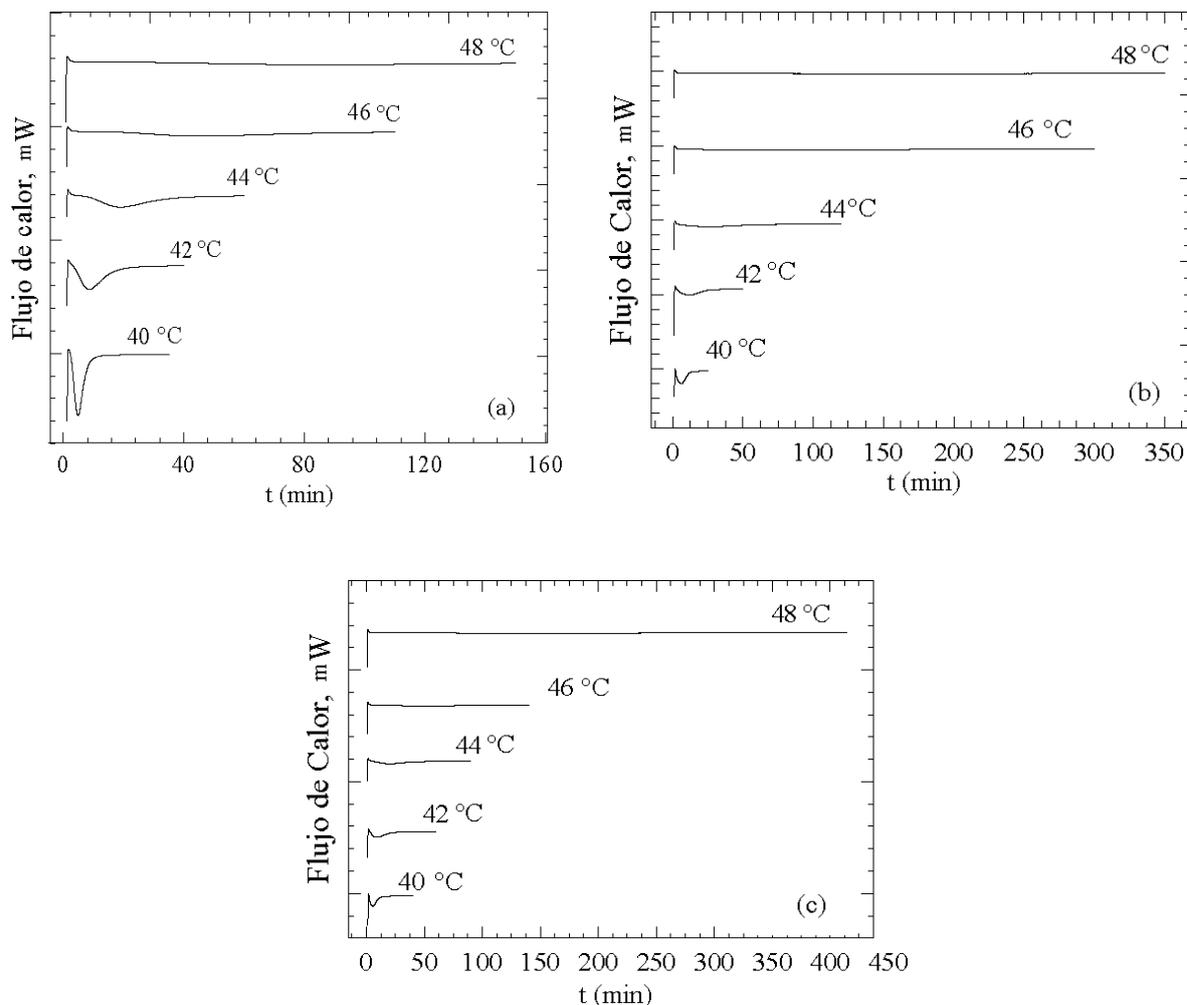


Figura 6.15 Flujo de calor en función del tiempo durante la cristalización isotérmica a diferentes T_c : (a) PCL, (b) ECL6 y (c) ESL2.

La figura 6.16 muestra la cristalinidad relativa en función del tiempo (calculada a partir de la ecuación (6.16) para PCL y sus copolímeros a diferentes T_c en el intervalo de 40 a 48 °C. En las Figuras 6.15 y 6.16 puede observarse un desplazamiento en el pico exotérmico hacia mayores tiempos cuanto se incrementa el valor de T_c ; el efecto se repite al analizar el tiempo necesario para alcanzar el máximo grado cristalización, donde se incrementa notablemente a medida que T_c aumenta. En la Figura 6.16 se observa que los copolímeros ECL6 y SCL2 requieren mayores tiempos de cristalización para lograr los

mismos valores de cristalinidad, lo cual indica que la cristalización del bloque de PCL se ve afectado por la morfología del copolímero, aumentando el tiempo final de cristalización.

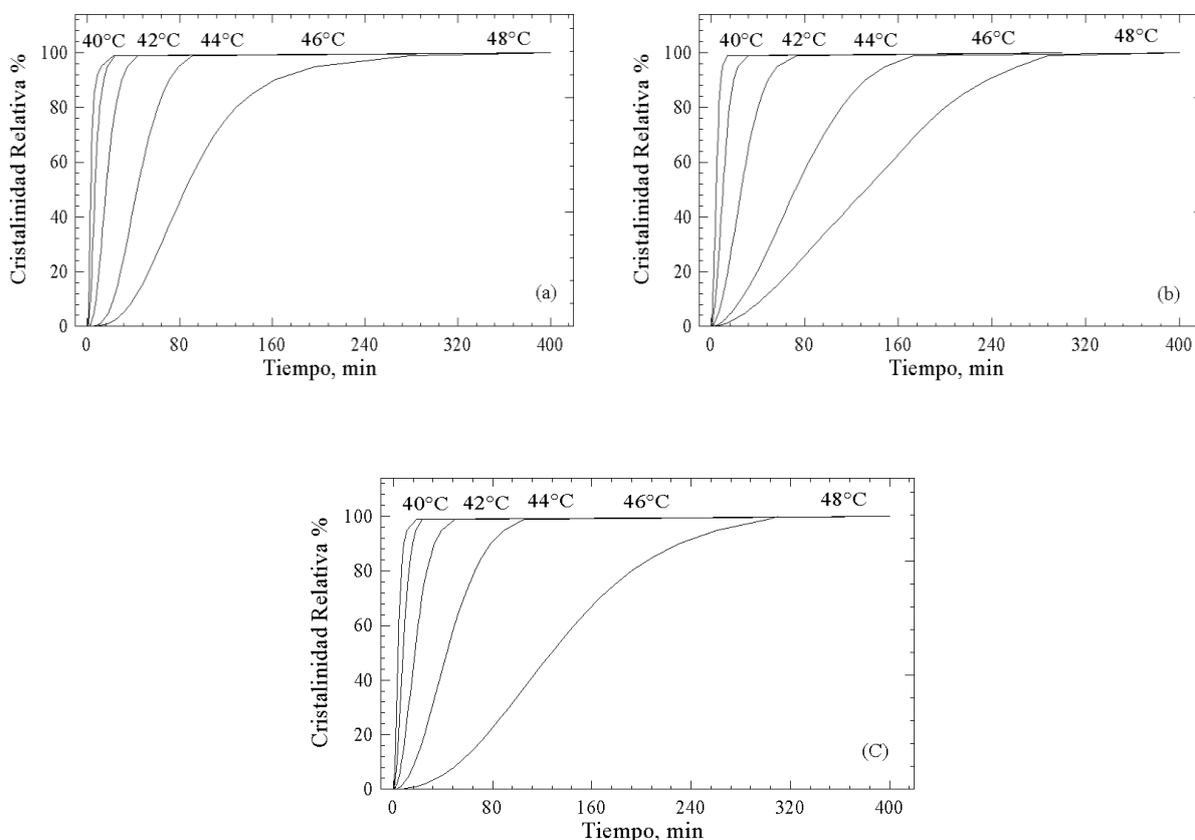


Figura 6.16 Cristalinidad relativa en función del tiempo durante la cristalización isotérmica a diferentes T_c : (a) PCL, (b) ECL6 y (c) SCL2.

A partir de los datos obtenidos por DSC se graficó $\log [-\ln (1 - V_c)]$ en función de $\log t$ y mediante el ajuste lineal de los datos se determinó, a partir de la pendiente de las rectas obtenidas, el exponente de Avrami (n). Asimismo, el valor de la ordenada al origen permitió conocer el valor de la constante cinética de cristalización K .

En la Figura 6.17 se muestran los ajustes mediante regresión lineal para PCL y los copolímeros ECL6 y SCL2. Con los datos obtenidos se pudo determinar el tipo de cristalización que presenta tanto la PCL como los copolímeros en bloque. En la mayoría de los casos se obtuvo una geometría bidimensional, con valores del exponente de Avrami (n) comprendidos entre 1,6 y 2,7.

La cristalización del bloque de PCL en los copolímeros se analizó teniendo en cuenta la presencia de los bloques amorfos de PDMS y PS a la temperatura de cristalización del

bloque de PCL. En la Tabla 6.7 se resumen los valores de los parámetros cinéticos calculados.

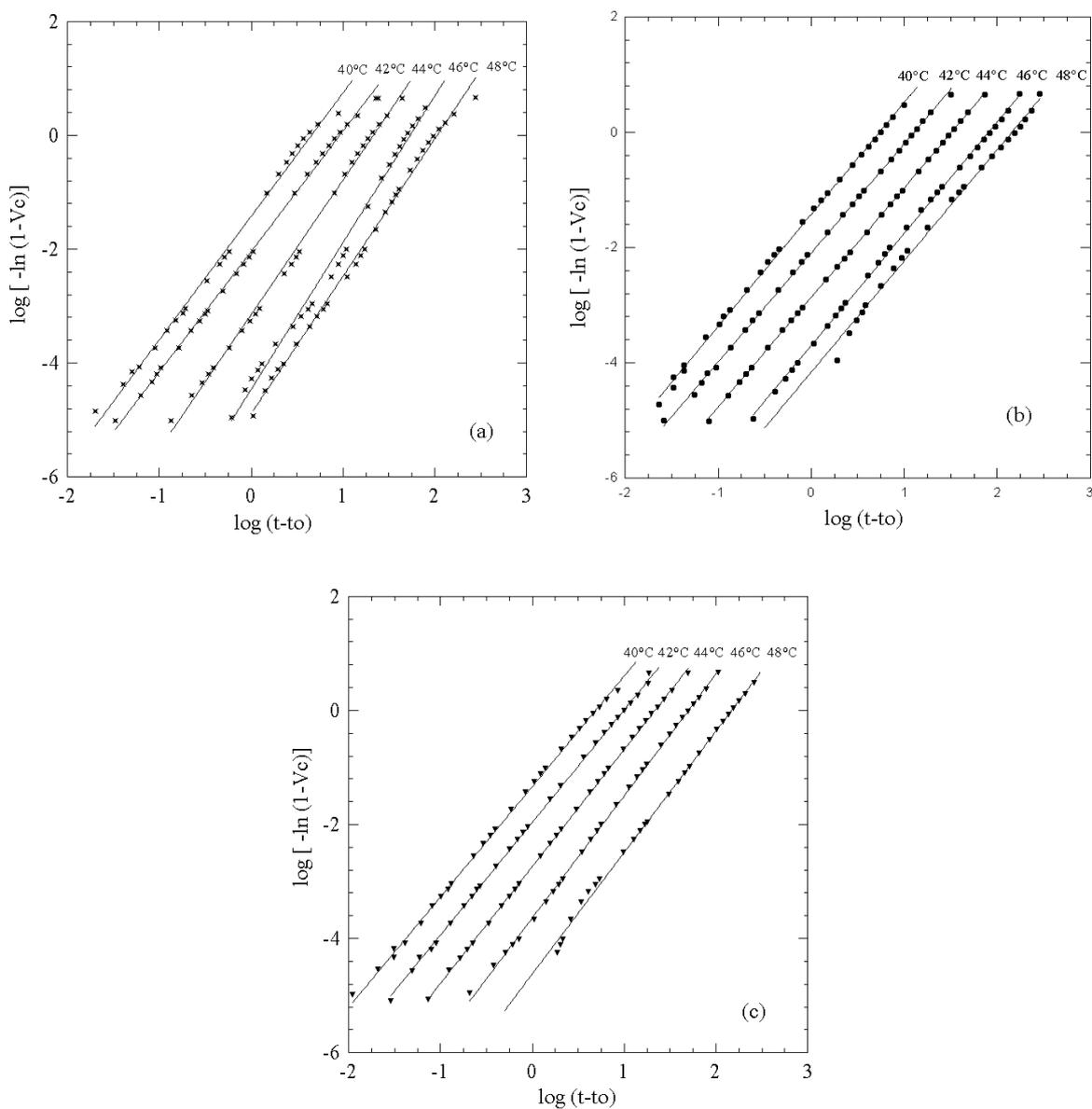


Figura 6.17 Datos experimentales obtenidos a partir de la cristalización isotérmica en el rango de T_c (40-48°C). **Referencias:** (×) PCL, (●) ECL6 y (▼) SCL2. Las líneas representan la ecuación de Avrami para cada temperatura.

En la Figura 6.18 se muestra la evolución del $t_{1/2}$ a diferentes temperaturas de cristalización para los copolímeros analizados. El valor del exponente de Avrami (n) para los copolímeros en bloque (SCL y ECL) mostró un valor menor (1,9 - 2,2) al obtenido para la PCL (2,2 - 2,6). Los valores de $t_{1/2}$ de los copolímeros fueron similares a los de la PCL para temperaturas de cristalización en el rango de 40 a 44 °C. Sin embargo, se observó una

disminución apreciable para temperaturas de cristalización en el rango de 46 a 48 °C. Estos resultados indican una dependencia del proceso de cristalización del bloque de PCL con la temperatura de cristalización. Los copolímeros bloque de morfología lamelar, SCL2 y ECL6, mostraron menores tiempos de cristalización ($t_{1/2}$) comparados con la PCL. A partir del ajuste lineal de los datos obtenidos, y graficando $(1/n) \ln K$ versus $1/T$ (ecuación 6.15), se determinaron los valores de E_a a partir de la pendiente de las rectas de ajuste, (gráficas no mostradas). Los resultados son los que se muestran en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7 Valores de $t_{1/2}$ (min), n , K y E_a a diferentes temperaturas de cristalización (T_c) para PCL, PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL

		T_c (°C)					E_a (kJ/mol)
		40	42	44	46	48	
PCL	$t_{1/2}$	3,6	7,8	18,4	46,8	91,0	
	n	2,2	2,1	2,4	2,6	2,4	342,8
	K	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	
SCL 3	$t_{1/2}$	4,2	8,4	18,1	42,3	121,7	
	n	1,9	2,0	2,1	2,1	2,2	346,5
	K	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	
ECL 7	$t_{1/2}$	4,5	10,5	14,0	67,0	118,8	
	n	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	287,4
	K	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	
SCL 2	$t_{1/2}$	1,1	1,6	3,1	7,6	26,2	
	n	2,7	2,2	2,1	2,1	2,2	327,5
	K	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	
ECL 6	$t_{1/2}$	4,1	7,6	14,5	29,2	40,0	
	n	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	232,5
	K	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	
SCL 1	$t_{1/2}$	6,3	10,3	11,5	26,5	46,6	
	n	1,7	1,6	1,6	1,8	2,1	217,4
	K	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	

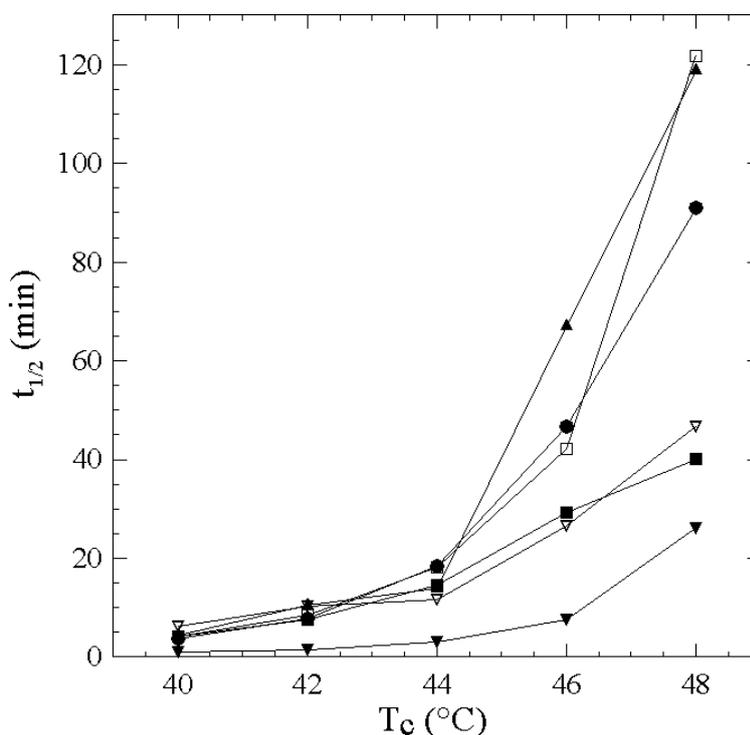


Figura 6.18 Dependencia de $t_{1/2}$ con la temperatura de cristalización isotérmica (T_c).

Referencias: (●) PCL, (■) ECL6, (▼) SCL2, (□) SCL3, (▽) SCL1, (▲) ECL7.

6.4.2 Cristalización isotérmica empleando microscopía óptica

El estado cristalino se caracteriza por una disposición ordenada y regular de las cadenas poliméricas que componen el sólido. A nivel molecular, las cadenas de polímero adoptan una conformación de mínima energía. El orden a nivel supramolecular puede explicar las distintas morfologías cristalinas, y expresa la disposición de las cadenas macromoleculares a un nivel que abarca muchas celdas unitarias.

El estado amorfo se caracteriza por una disposición desordenada de las moléculas, donde se encuentran entrelazadas unas con otras formando ovillos. Un polímero puede cristalizar cuando se cumplen distintas condiciones, tales como una estructura regular de la cadena molecular, una morfología lineal para facilitar el empaquetamiento molecular, y fuerzas de interacción intermolecular elevadas que favorezcan el empaquetamiento o disposición regular de las cadenas poliméricas. Deben considerarse distintos niveles de organización según las dimensiones de los dominios cristalinos, que pueden ser clasificadas en lamelas cristalinas y esferulitas.

La lamela es un apilamiento de cadenas poliméricas que se pliegan durante la cristalización y su espesor, de unos 40 a 150 Å, comúnmente presenta una marcada dependencia con la temperatura de cristalización. Debido a su reducido espesor, constituyen el principal motivo de las bajas propiedades mecánicas que presentan los polímeros. Las lamelas pueden considerarse semicristalinas, en donde el núcleo de la lamela presenta una conformación y disposición regular de mínima energía que corresponde a la fracción cristalina, mientras que la superficie lamelar donde tiene lugar el plegamiento molecular constituye básicamente la fracción amorfa con una energía mayor asociada. Actualmente, se acepta que en la superficie coexisten pliegues de naturaleza regular entre segmentos moleculares adyacentes, y pliegues totalmente irregulares, como puede verse en el caso c) de la Figura 6.19

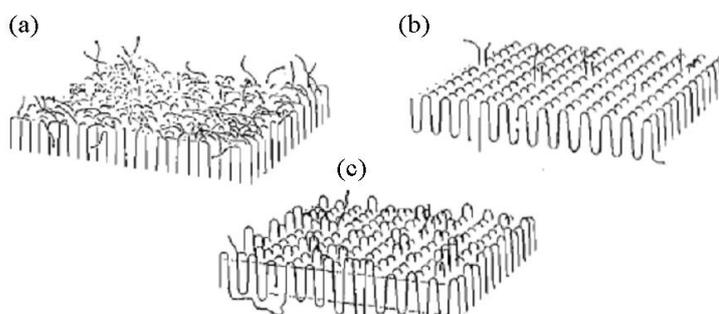


Figura 6.19 Modelos de lamelas cristalinas: a) plegamiento al azar de carácter amorfo postulado por Flory (1962), b) plegamiento regular postulado por Keller (Billmeyer, 1971) y, c) modelo mixto.

Los polímeros pueden dar lugar a monocristales de naturaleza lamelar solamente cuando cristalizan a partir de disoluciones muy diluidas, en las que los ovillos estadísticos se encuentran separados y sin formar entrelazamientos que dificulten el movimiento necesario para depositarse ordenadamente y adquirir una conformación molecular única. Cuando un polímero cristaliza desde soluciones concentradas o por subenfriamiento desde el estado fundido, aparecen grandes agregados que desarrollan una morfología esférica denominada esferulita. En fundido, la viscosidad del medio y el entrelazamiento de las cadenas dificultan el ordenamiento necesario para formar cristales aislados, formándose por tanto estos agregados. Las esferulitas están constituidas internamente por lamelas que irradian desde su centro, disponiéndose las cadenas moleculares en una dirección

perpendicular al radio, como se observa en la Figura 6.20. El espacio situado entre las lamelas está ocupado por material amorfo

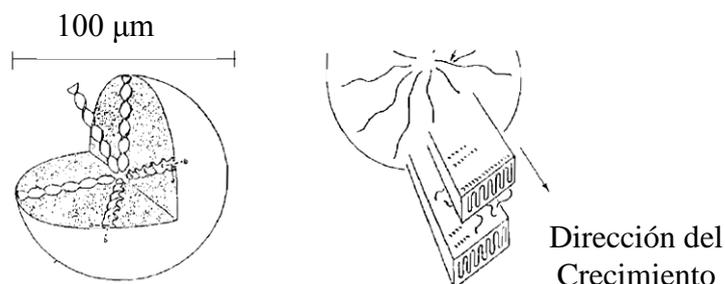


Figura 6.20 Estructura interna de las esferulitas.

El número y tamaño de las esferulitas que se forman en el material cristalizado dependen de la temperatura de cristalización o del subenfriamiento. Al aumentar el subenfriamiento, lo hace también el número de núcleos activos a partir de los cuales crecen las esferulitas. Por consiguiente, un incremento en la densidad de nucleación conlleva un aumento en el número de esferulitas que se forman, y por tanto a una disminución del tamaño que pueden alcanzar. En el inicio de su crecimiento las esferulitas no son esféricas; comienzan en forma de cristalito laminar multicapa. Estos cristalitos van creciendo y adquiriendo un perfil de gavilla que finalmente se redondea. A partir de este punto, la esferulita crece radialmente como se observa en la figura 6.21.

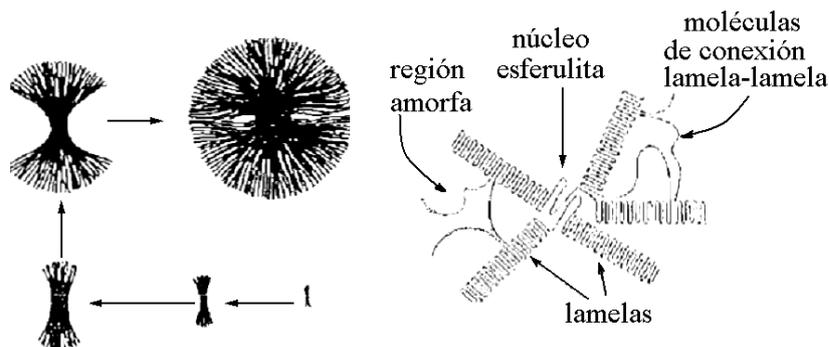


Figura 6.21 Crecimiento esferulítico. Estructura interna de las esferulitas en crecimiento con lamelas que irradian desde el centro y regiones amorfas entre lamelas.

Por último, cuando dos esferulitas se encuentran durante la cristalización, laminillas de ambas se extienden a través de sus bordes y hacia el interior de cualquier espacio

disponible no cristalizado. El proceso de cristalización consta de tres etapas: inducción (nucleación), cristalización primaria y cristalización secundaria.

Inducción: El inicio de la cristalización tiene lugar en el núcleo de la esferulita. Se habla de nucleación homogénea cuando los núcleos se forman a partir del propio polímero, requiriéndose en este caso un grado de subenfriamiento más elevado. Normalmente, antes de la nucleación homogénea, se produce la nucleación heterogénea donde el núcleo de la esferulita es una partícula extraña. El inicio de la nucleación heterogénea puede requerir un subenfriamiento menor, y, en este caso, los núcleos pueden ser activos desde el inicio del proceso (nucleación instantánea o predeterminada) o requerir elevado subenfriamiento, deviniendo los núcleos paulatinamente activos (nucleación esporádica). Se puede distinguir también entre nucleación atérmica (instantánea) o térmica (incluye la homogénea y la esporádica) según si el número de núcleos es constante o varía con el tiempo, respectivamente. Un aumento en la temperatura de cristalización supone un aumento en el tiempo de inducción y una disminución de la velocidad del proceso de cristalización. El proceso de inducción es fundamental porque influye en las propiedades del material. Una nucleación instantánea produce un elevado número de esferulitas pequeñas que producen buenas propiedades ópticas y mecánicas. Por el contrario, la nucleación esporádica produce pocas esferulitas de gran tamaño que dan lugar a una pérdida de transparencia del material y una concentración de tensiones que lo hace menos resistente.

Cristalización primaria: Es la etapa en la cual, una vez formados los núcleos, la esferulita crece radialmente con una velocidad lineal constante si las condiciones son isotérmicas. La velocidad de crecimiento presenta un máximo a una temperatura dada. Cada nueva capa de polímero que se deposita sobre el cristal en crecimiento implica dos procesos: la formación del núcleo cristalino de la nueva capa (en este caso la nucleación se denomina secundaria) y el transporte de las moléculas al lugar de crecimiento. A mayor temperatura, hay mayor dificultad para el crecimiento de la capa pero la viscosidad del medio es menor por lo que se facilita el transporte molecular.

Cristalización secundaria: Es la etapa en la que las esferulitas han adquirido su máxima dimensión al colapsar entre ellas, y en la que se produce la cristalización del material residual en el interior de las mismas. La cinética de cristalización deviene más lenta, y los correspondientes parámetros cinéticos indican cambios claros en el proceso de cristalización, como por ejemplo la menor dimensionalidad del crecimiento. La teoría de

Lauritzen-Hoffman (L-H) permite predecir la velocidad de crecimiento, (G), considerando la influencia de la temperatura de cristalización en el transporte molecular y en la nucleación secundaria de acuerdo a la siguiente expresión (Hoffman, 1982).

$$G(T) = G_0 \exp \left[- \frac{U^*}{R (T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[- \frac{K_g}{T_c \Delta T f} \right] \quad (6.21)$$

$$f = \frac{2 T_c}{T_c + T_m^0} \quad (6.22)$$

Donde U^* : Energía de activación del proceso de transporte

K_g : Constante de nucleación secundaria

G_0 : Constante empírica, que incluye aquellos factores independientes de la temperatura

T_c : Temperatura de cristalización

T_∞ : Temperatura a la que cesa el movimiento molecular (usualmente $T_g - 30K$)

ΔT : Grado de subenfriamiento, $\Delta T = (T_m^0 - T_c)$

T_m^0 : Temperatura de fusión en el equilibrio (Hoffman y James, 1961)

f : Factor de corrección que considera la variación de la entalpía de fusión con la temperatura

La constante de nucleación secundaria puede ser calculada a partir de la ecuación

$$K_g = \frac{n b_0 \sigma \sigma_e T_m}{\Delta H^0 k} \quad (6.23)$$

donde σ y σ_e son la energía libre interfacial lateral y basal respectivamente; n es un parámetro cuyo valor depende del régimen de cristalización (su valor es 4 para los regímenes I y III y 2 para el régimen II); ΔH^0 el calor de fusión termodinámico; b_0 el espesor de la capa en crecimiento y k la constante de Boltzman. Los regímenes posibles en la cristalización de polímeros se detallan a continuación (Figura 6.22).

Régimen I: a elevadas temperaturas (pequeños subenfriamientos), la nucleación evoluciona completamente antes de que aparezca la nucleación de la siguiente capa y, por lo tanto, la velocidad de crecimiento lateral es mucho más rápida que la de nucleación.

Régimen II: a menores temperaturas, se forman muchos núcleos que se extienden lentamente y la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad de crecimiento lateral, ocurriendo nucleaciones múltiples.

Régimen III: a temperaturas inferiores a las del régimen II, la separación entre los núcleos alcanza su valor mínimo, produciéndose una nucleación múltiple sobre una misma capa.

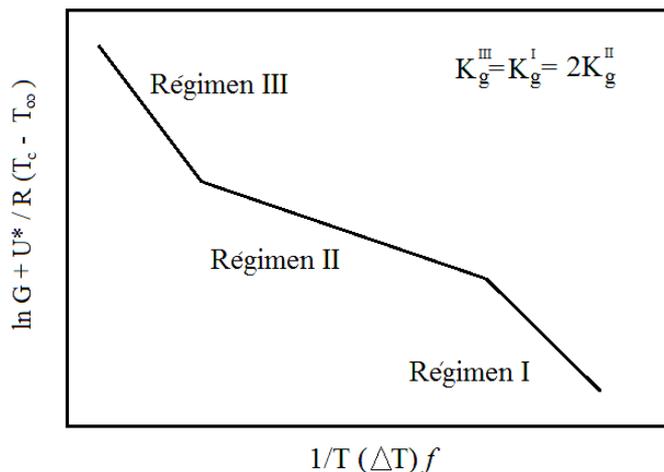


Figura 6.22 Representación de Lauritzen-Hoffman para los 3 regímenes de cristalización, la pendiente de las rectas es la constante de nucleación (K_g).

Generalmente, el régimen I se ha asociado a las axialitas (agregado cristalino constituido por lamelas que crecen con simetría axial, y de forma irregular), mientras que los regímenes II y III se han asociado a las esferulitas, siendo las anilladas características del régimen II.

La velocidad de crecimiento esferulítico, $G(T)$, es una función de la temperatura y puede ser expresada en base al modelo de Lauritzen-Hoffman. Para la aplicación del modelo (ecuación 6.21), se usó $U^* = 1.500 \text{ cal/mol}$ y $T_\infty = T_g - 30 \text{ K}$ (Hoffman, 1982, Papageorgiou y col., 2005). La Figura 6.23 muestra la secuencia de crecimiento de las esferulitas de PCL (a-c) y la de uno de los copolímeros SCL2 (d-f). Las fotografías fueron tomadas en un microscopio óptico empleando luz polarizada a $T_c = 42 \text{ °C}$ y tres tiempos diferentes. En las figuras el polímero fundido aparece como un área negra.

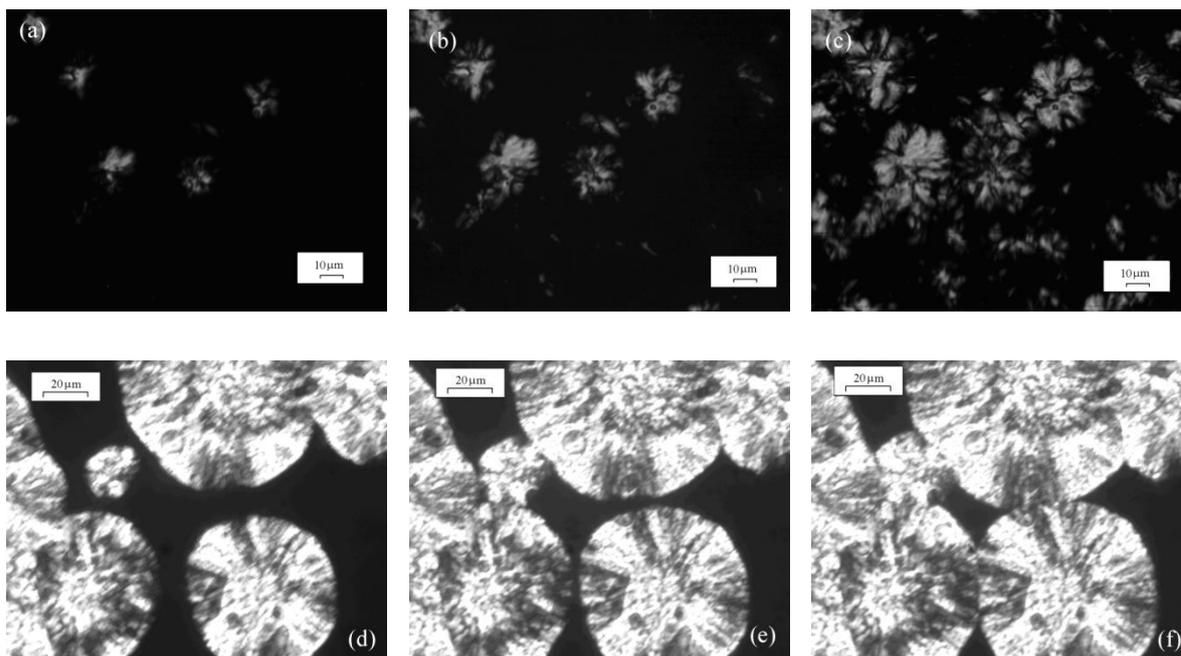


Figura 6.23 Micrografías obtenidas por microscopía óptica de luz polarizada. Cristalización isotérmica a $T_c = 42\text{ }^\circ\text{C}$. **Referencias:** (a-c) PCL y (d-f) copolímero PDMS-*b*-PCL (SCL2).

En ambas figuras no aparecen cambios respecto a la morfología de las esferulitas, tanto para PCL como para el copolímero SCL2. Resultados similares se obtuvieron para el resto de los copolímeros ensayados, con lo cual puede decirse que el tipo de morfología no cambia en el rango de temperaturas de cristalización estudiado.

Al graficar el radio de las esferulitas en función del tiempo para cada una de las temperaturas de cristalización T_c y para cada una de las muestras, se observó un crecimiento lineal del radio de las esferulitas con el tiempo, el mismo comportamiento se encontró para todas las temperaturas ensayadas, lo que indica que la velocidad de crecimiento es independiente del radio. La velocidad de crecimiento esferulítico se calculó como la pendiente de la recta de ajuste del radio experimental en función del tiempo.

En la figura 6.24 se muestra la velocidad de crecimiento (G) medido en la dirección radial en función de la temperatura de cristalización T_c para películas delgadas de PCL y de los copolímeros estudiados. El homopolímero de PCL presentó una velocidad de crecimiento mayor a la de los copolímeros de SCL y ECL. En todos los copolímeros se observó una disminución de la velocidad de crecimiento, lo cual puede ser atribuido a la presencia del bloque de polímero amorfo. Resultados similares fueron obtenidos por Chen

y Woo (2008) al analizar el régimen de crecimiento de esferulitas de PCL en mezclas miscibles con polímeros amorfos.

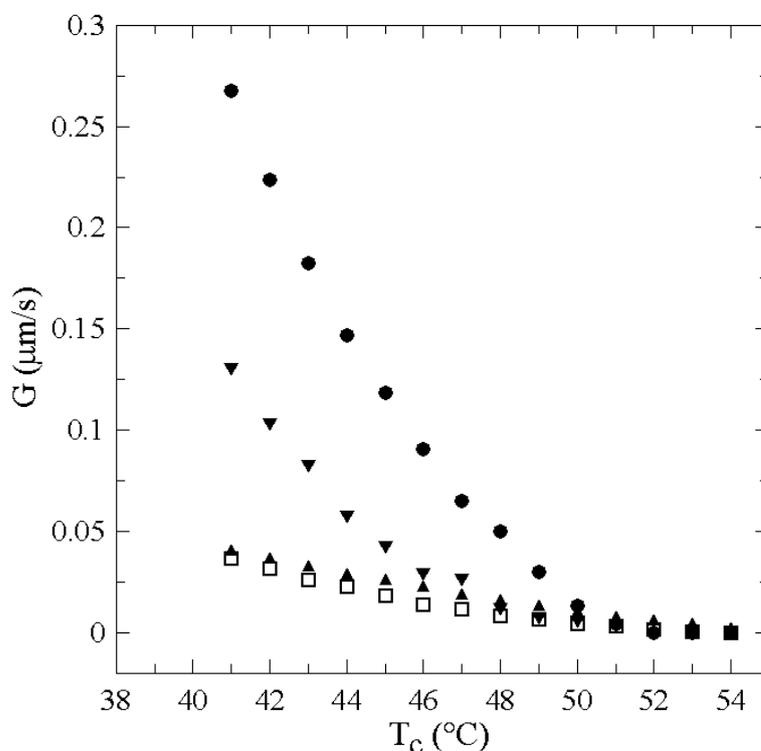


Figura 6.24 Velocidad de cristalización para PCL y copolímeros a diferentes temperaturas de cristalización. **Referencias:** (●) PCL, (▼) SCL2, (□) ECL7 y (▲) SCL3.

A partir de los datos experimentales obtenidos, se graficó la expresión de Lauritzen-Hoffman (ecuación 6.21). En la Figura 6.25 se muestra la morfología de la PLC para los regímenes II y III, respectivamente. A temperaturas de cristalización en el rango de 40 a 45 °C se produce nucleación múltiple sobre una misma capa a lo largo de toda la muestra, como se observa en la fotografía tomada a $T_c = 44$ °C. A la temperatura de transición (donde se produce la intersección de las rectas $\approx 46,5$ °C) las esferulitas obtenidas presentaron una textura no muy definida con características del tipo fibrilar o dendrítica, y cristales de tamaño diferente. A temperaturas mayores a 46 °C, el tamaño de las esferulitas aumentó y predominó el régimen II. En el primer caso, se produce un crecimiento simultáneo de todos los núcleos, es decir, todos los cristales comienzan a crecer al mismo tiempo (nucleación atérmica). En el segundo caso, los cristales comienzan a crecer de forma esporádica a lo largo de la cristalización (nucleación térmica).

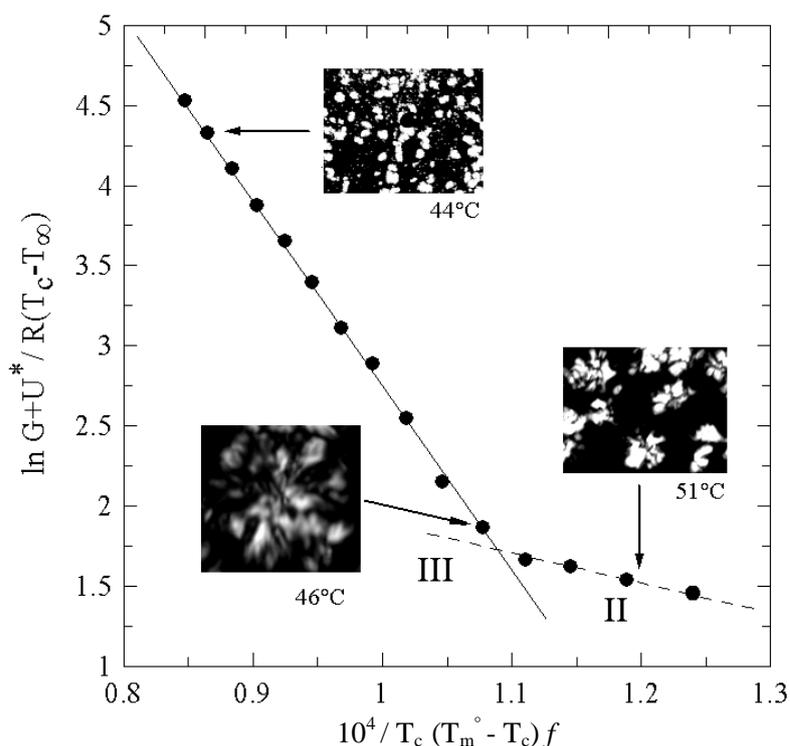


Figura 6.25 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III empleado para determinar el parámetro de nucleación K_g de PCL.

La figura 6.26 muestra la cristalización del bloque de PCL en el copolímero SCL2, donde se observan los regímenes II y III, respectivamente. A temperaturas de cristalización menores a 45°C las esferulitas obtenidas presentan una textura fibrilar, con la característica cruz de malta como se observa en la fotografía a $T_c = 42^\circ\text{C}$. A la temperatura de transición, donde se produce la intersección de las rectas $\approx 45,5^\circ\text{C}$, las esferulitas obtenidas presentaron una textura no claramente definida como ocurrió con la PCL, mientras que a mayores temperaturas se observan esferulitas de mayor tamaño con una estructura fibrilar y por regiones con una estructura dendrítica.

Para los copolímeros SCL3 y ECL7 (Figuras 6.27 y 6.28) se observó un crecimiento simultáneo de los núcleos, a lo largo de toda la superficie analizada para el régimen III, y se produjo un crecimiento esporádico a lo largo de la cristalización en el régimen II, mostrándose un mayor número de núcleos en el copolímero con PDMS. A mayores temperaturas presentaron una textura fibrilar con la característica cruz de malta. Resultados similares fueron obtenidos por Chen y Woo (2008) en mezclas de PS/PCL con una temperatura de transición de régimen II a III de 48°C cercana a la obtenida para los copolímeros analizados en este trabajo ($\approx 47,5^\circ\text{C}$) para composiciones similares.

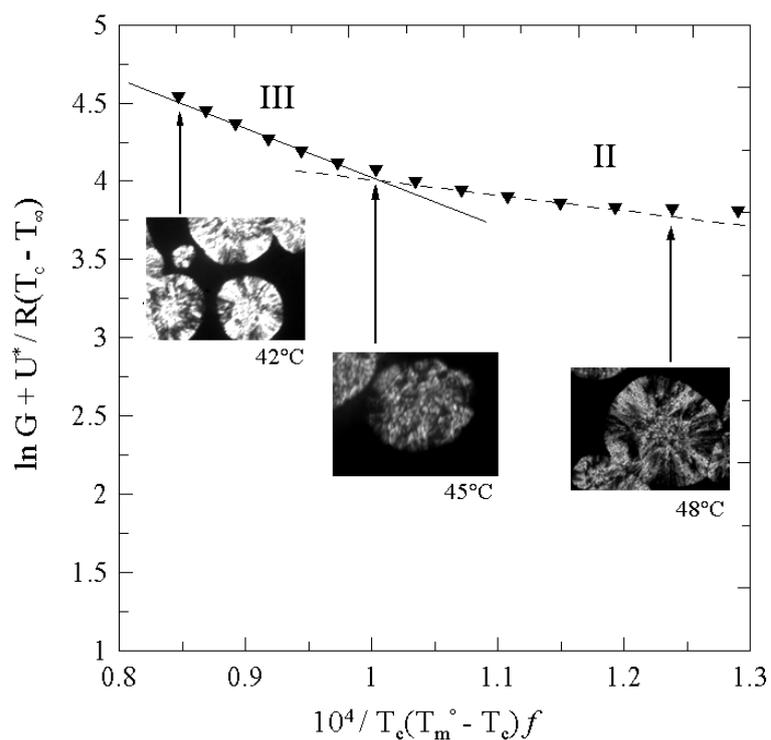


Figura 6.26 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III, empleado para determinar el parámetro de nucleación K_g del copolímero PDMS-*b*-PCL SCL2.

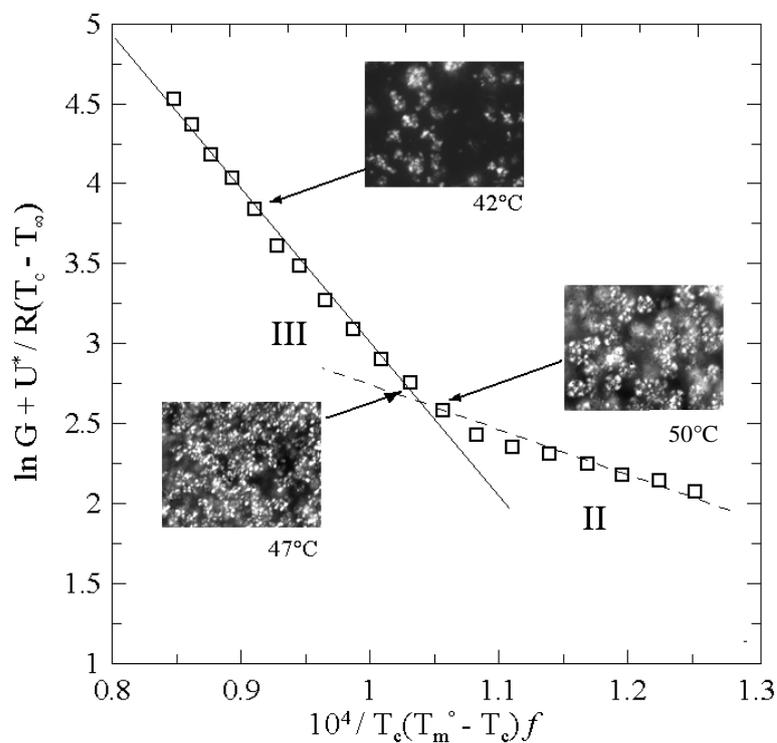


Figura 6.27 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III, empleado para determinar el parámetro de nucleación K_g del copolímero PDMS-*b*-PCL SCL3.

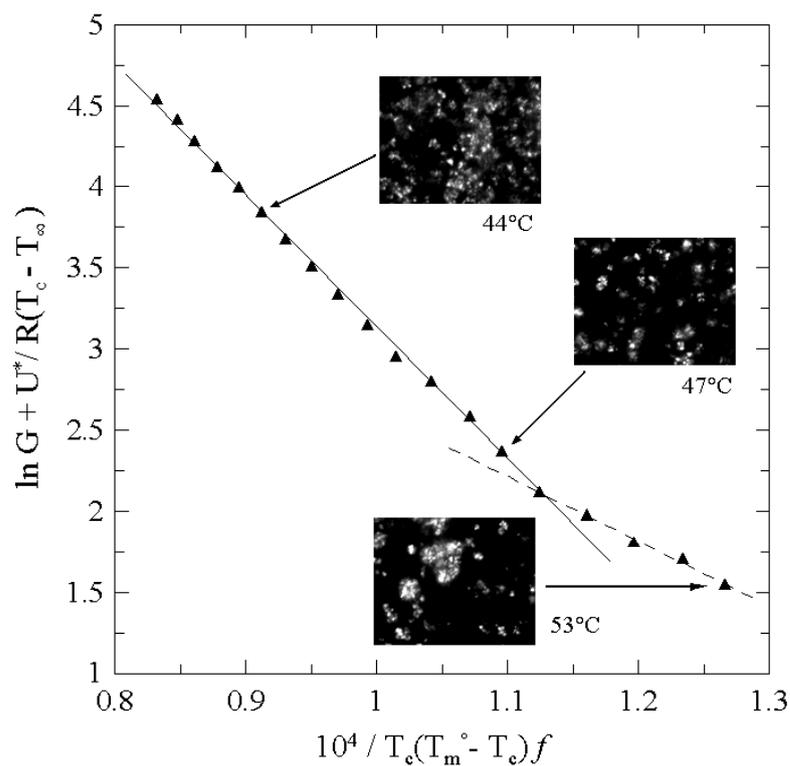


Figura 6.28 Representación de Lauritzen-Hoffman, régimen II y III, empleado para determinar el parámetro de nucleación K_g del copolímero PS-*b*-PCL ECL7.

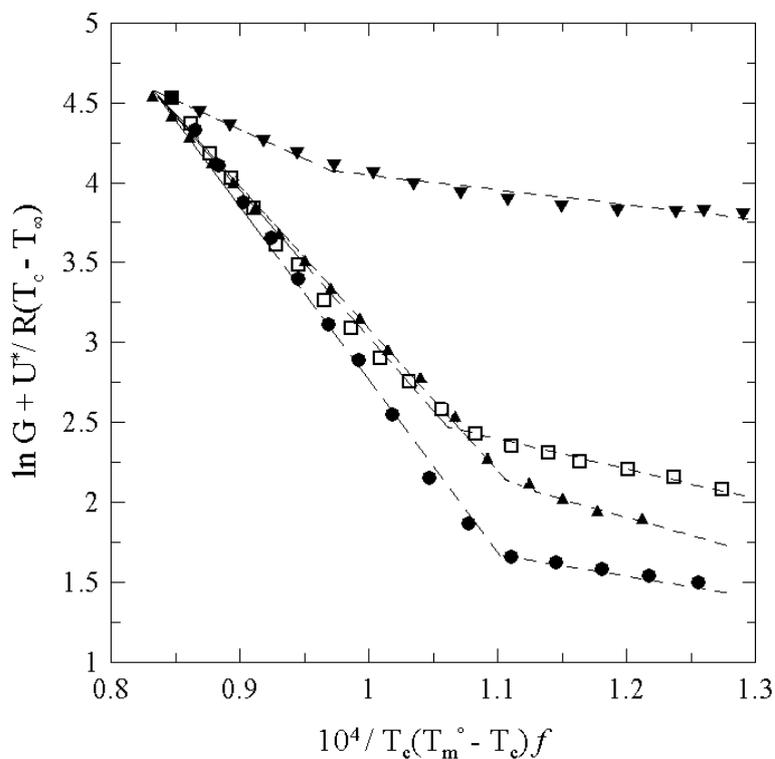


Figura 6.29 Representación de Lauritzen-Hoffman.

Referencias: (●) PCL, (▼) SCL2, (□) ECL7 y (▲) SCL3.

La Figura 6.29 muestra la representación de L-H para PCL y los copolímeros estudiados. De la gráfica se puede observar que el régimen de cristalización de la PCL difiere del presentado por los copolímeros. Asimismo, se observa la cristalización de todos los materiales en los regímenes II y III. En la Tabla 6.8 se muestran los valores de K_g , obtenidos para cada muestra en ambos regímenes; la relación entre las constantes de nucleación; y la transición de temperatura a la cual ocurre el cambio de régimen.

Tabla 6.8 Valores de K_g obtenidos a partir de los regímenes de cristalización, para PCL y los copolímeros estudiados

Muestra	w_{PCL}	$K_g^{III} (K^{-2})$	$K_g^{II} (K^{-2})$	K_g^{III}/K_g^{II}	$T_{III} \rightarrow T_{II} (°C)$
PCL	1,00	354	157	2,25	46,5
SCL2	0,45	210	75,9	2,76	45,5
SCL3	0,78	451	180	2,50	47,5
ECL7	0,76	360	210	1,71	47,5

La relación de constantes de cristalización (K_g^{III}/K_g^{II}) se mantuvo en el rango entre 1,7 a 2,8, para todas las muestras analizadas, obteniéndose valores similares a los reportados en literatura (Chen y Woo, 2008) y que concuerdan con la teoría de L-H, donde la relación predicha es $K_g^{III}/K_g^{II} \approx 2$.

6.5 Conclusiones

Se sintetizaron copolímeros modelo de PS-*b*-PCL con bajos índices de polidispersión mediante el uso de adición secuencial de monómeros y polimerización aniónica (técnicas de alto vacío). Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante técnicas analíticas clásicas (SEC, 1H -NMR y FTIR).

Mediante análisis termogravimétricos (TGA) se evaluó el proceso de descomposición de los copolímeros sintetizados cuando son sometidos a un proceso de calentamiento. La PCL y el copolímero ECL6 presentaron valores de energía de activación de degradación similares a los reportados en la literatura. Se determinó que la PCL y los copolímeros estudiados presentaron dos mecanismos de degradación. El primero para bajos valores de conversión (α entre 0,02 a 0,2) correspondiente a la etapa inicial de la degradación y el segundo a mayores valores de conversión (0,2 a 0,9). El copolímero con el bloque de

PDMS (SCL2) mostró un aumento en el valor de la energía de activación de degradación, lo cual indicaría que este copolímero posee una mayor resistencia térmica a la degradación en la etapa inicial del proceso. Por otra parte, para valores mayores de conversión ($\alpha > 0,2$), la energía de activación de degradación disminuye. El copolímero con el bloque de PS (ECL6) mostró un valor de energía de activación de degradación similar al obtenido para la PCL en la primera etapa de degradación ($\alpha = 0,02$ a $0,20$), y un aumento en dicho valor para conversión mayores ($\alpha > 0,2$).

Mediante DSC se evaluó la cristalización isotérmica de la PCL y de dos series de copolímeros con un bloque de PCL: la primera conteniendo PS, y la segunda PDMS como segundo bloque en el copolímero. De los datos obtenidos por DSC se observó que el valor del exponente de Avrami (n) de los copolímeros mostró una disminución respecto al valor obtenido para la PCL. Los copolímeros bloque de morfología lamelar mostraron menores tiempos de cristalización ($t_{1/2}$) que la PCL. Asimismo, los valores de $t_{1/2}$ de todos los copolímeros fueron similares a la PCL en el rango de temperatura de cristalización de 40 a 44 °C, observándose una apreciable disminución para el rango de temperaturas de cristalización comprendidas entre 46 y 48 °C. Estos resultados sugieren que la temperatura juega un papel importante al momento de cristalizar el bloque de PCL en los copolímeros. Los exponentes de Avrami calculados en el rango de 1,6 a 2,7 indican que el bloque de PCL en los copolímeros cristaliza en dos dimensiones (disco y cilíndrica).

El estudio del crecimiento de las esferulitas desarrolladas en películas delgadas se realizó empleando microscopía óptica de luz polarizada. La velocidad de crecimiento de las esferulitas fue ajustada con el modelo de Lauritzen-Hoffman, donde las constantes de cristalización presentaron una marcada dependencia con la temperatura de cristalización en el rango de 45 a 48 °C, en forma análoga a lo observado en los ensayos de cristalización isotérmica.

6.6 Referencias

- Abdellatif, M., Sherald, H., Girma, B., *Polymer Degradation Stability* (2007), 92, 1177-1185.
- Albertsson, A.C., Varma, K, *Biomacromolecules* (2003), 4, 1466-1486.
- Avrami, M., *Journal Chemical Physics* (1939), 7, 1103-1112.

- Balsamo, V., von Gyldenfeldt, F., Stadler, R., *Macromolecular Chemistry Physics* (1996), 197, 1159-1169.
- Balsamo, V., Stadler, R., *Macromolecules* (1999), 32, 3994-3999.
- Balsamo, V., Gouveia, M. L., Herrera, L., Laredo, E., Méndez, B., *Revista Latinoamericana de Materiales* (2004), 1, 17-30.
- Bellas, V., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., *Macromolecules* (2000), 33, 6993-6997.
- Billmeyer, J. F., “*Ciencia de los Polímeros*”, Segunda Edición, Editorial Reverté (1975), Cap 5, 164-167.
- Broz., M. E.; Vander Hart, M. E., Washburn, N. R., *Biomaterials* (2003), 24 4181.
- Chen, H. L., Lin, S. F. T., *Macromolecules* (1998), 31, 8924-8930.
- Chen, Y. F., Woo, E. M., *Colloid Polymer Science* (2008) 286, 917-926.
- Ciolino, A. E., Sakellariou, G., Pantazis, D., Villar, M. A., Vallés, E. M., Hadjichristidis, N., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2006), 44, 1579-1590.
- Contreras, R. J., Carrillo, M., Balsamo, V., Torres, C., Carrasqueño, L., *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (2007), 1, 41-51.
- Doyle, C. D., *Nature*, (1965), 207, 290-291.
- Engelberg., I., Kohn, J., *Biomaterials* (1992) 12, 292-304.
- Flory, P.J., *Journal American Chemical Society* (1962), 84, 2857-2867.
- Gan, Z., Jian, B., Zhang, J., *Journal Applied Polymer Science* (1996), 59, 961-967.
- Hadjichristidis, N., Iatrou, H., Pispas, S., Pitsikalis, M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2000), 38, 3211-3234.
- Hatakeyama, T., Quinn, F. X., “*Thermal Analysis*”, John Wiley & Sons. Inc., New York (1994).
- Heuschen, J., Vion, J., Jêrome R., *Macromolecules* (1989), 22, 2446-2451.
- Hoffman, J. D., Weeks, J., *Journal of Research of the National Bureau of Standars – A. Physcs and Chemistry* (1962) 66, 13-28.
- Hoffman, J. D., *Polymer* (1982) 23, 656-670.
- Krikorian, V., Pochan, D., *Macromolecules* (2004), 37, 6480-6491.
- Langer, R., *Science* (1990), 249, 1527-1533.
- Laredo, E., Hernández, M. C., Bello, A., *Revista Mexicana de Física* (2003), 3, 176–178.

- Ludueña, L. N., Alvarez, V. A., Vazquez, A., *Materials Science Engineering A* (2007), 460, 121–129
- Mandelkern, L., *Biophysical Chemistry* (2004), 112, 109– 116
- Ninago, M. D., Satti, A. J., Ressia, J. A., Ciolino, A. E., Villar, M. A., Vallés, E. M., *Journal Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2009), 47, 4774–4783.
- Ozawa, T., *Bulletin Chemical Society Japan* (1965), 38, 1881-1886.
- Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., Bikiaris, D. N., Karayannidis, G. P., *Thermochimica Acta* (2005), 427, 117-128.
- Pulapura, S., Kohn, X., *Journal Applied Biomaterials* (1992), 6, 216-250.
- Pushkaraj, J., Giridhar M., *Polymer Degradation Stability* (2008), 93, 1901-1908.
- Vert, M., Li, M. S., Spenlehauer, G., Guerin, P., *Journal Materials Science* (1992), 3, 432-446.
- Xu, Z., Zheng, S., *Polymer* (2007), 48, 6134-6144.
- Yam, W.Y. *Polymer* 40 W.Y. Yam, J. Ismail , H.W. Kammer, H. Schmidt, C. Kummerlowe, (1999) 5545–5552
- Yam, W. Y., Ismail, J., Kammer, H. W., Lechener, M. D., Kummerlöwe, C., *Polymer* (2000), 41, 9073-9080.
- Zilliox, J. G., Roovers, J. E. L., Bywater, S., *Macromolecules* (1975), 8, 573-578.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES GENERALES Y
PROPUESTAS DE TRABAJO FUTURO

7.1 Conclusiones generales

Durante el desarrollo de esta Tesis se aplicaron técnicas de polimerización aniónica en alto vacío, mediante las cuales se sintetizaron copolímeros bloque utilizando diferentes monómeros. También se sintetizaron iniciadores mono y difuncionales adecuados para obtener copolímeros bloque lineales de poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) (PS-*b*-PDMS), poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano) (PB-*b*-PDMS), poli(metilmacrilato-*b*-dimetilsiloxano) (PMMA-*b*-PDMS), poli(dimetilsiloxano-*b*- ϵ -caprolactona) (PDMS-*b*-PCL) y poli(estireno-*b*- ϵ -caprolactona) (PS-*b*-PCL) con diferentes composiciones químicas. Los copolímeros sintetizados fueron caracterizados química y molecularmente por SEC, FTIR y $^1\text{H-NMR}$ y térmicamente por DSC y TGA.

Entre los aspectos más relevantes del trabajo realizado se puede mencionar la caracterización molecular y física de los materiales obtenidos, que permite concluir que los métodos de síntesis estudiados en esta Tesis permiten obtener materiales híbridos con composiciones variables y arquitecturas moleculares específicas.

En el capítulo 3 se estudió la cinética de polimerización del poli(dimetilsiloxano) homopolímero. Hasta el desarrollo de esta Tesis, la síntesis de homo y copolímeros basados en dimetilsiloxano con estructura controlada se limitaba a materiales con masas molares bajas, y no existía un criterio unificado en cuanto a las mejores condiciones de reacción que permitiesen obtenerlos con altos niveles de conversión y rendimiento. Durante el desarrollo de este trabajo, se estudió bajo qué condiciones, de reacción temperatura y tiempos, es posible obtener poli(dimetilsiloxano) con altas conversiones y con una distribución angosta de masas molares. Para obtener altas masas molares es conveniente trabajar a 50 °C y 8 horas de reacción y a masas molares menores conviene trabajar a 30°C y 24h de reacción.

En el capítulo 4 se presentó la síntesis y se caracterizaron los copolímeros bloque poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano), PS-*b*-PDMS, tanto en masa como en solución. El estudio de las propiedades en masa determinó que los copolímeros con mayor contenido de PDMS desarrollaron estructuras lamelares bien definidas, y cilindros empaquetados hexagonalmente. El estudio de las propiedades en solución mostró que los copolímeros formaron estructuras autoensambladas. El comportamiento se estudió en tres solventes

distintos, obteniéndose estructuras auto-organizadas que mostraron núcleos de PDMS rodeados por una corona de PS que estabiliza las micelas formadas. Por otra parte, se sintetizaron copolímeros de PS-*b*-PDMS empleando reactores con conexiones tipo Schlenk, los cuales fueron usados luego para la modificación de un PS comercial. La mezcla preparada con el copolímero con mayor contenido de PDMS mostró un aumento significativo en el porcentaje de elongación a la rotura en comparación con el PS comercial.

En el capítulo 5 se presentó la síntesis, caracterización molecular y térmica de los copolímeros poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano), PB-*b*-PDMS, y poli(metilmacrilato-*b*-dimetilsiloxano), PMMA-*b*-PDMS. La caracterización química mostró homogeneidad estructural con índices de polidispersión M_w/M_n menores a 1,7 para un amplio rango de masas molares. Empleando DSC, se determinó el valor de temperatura de transición vítrea del bloque de PDMS, PB y PMMA para cada copolímero observándose valores similares a los reportados en la bibliografía para el correspondiente homopolímero. Por otra parte se encontró que los dos iniciadores empleados para la síntesis del PMMA dieron como resultado diferente tacticidad en el polímero.

En el capítulo 6 se presentaron los resultados de la síntesis y caracterización de copolímeros poli(estireno-*b*- ϵ -caprolactona), PS-*b*-PCL. Se estudió la cinética de termodegradación y el mecanismo de cristalización isotérmica de los copolímeros para determinar el efecto que produce la incorporación de un bloque amorfo a la cadena semicristalina de PCL. Del análisis termogravimétrico se observó que la incorporación de un bloque amorfo como PS y PDMS mejora la estabilidad térmica del bloque de PCL en los copolímeros. Por otra parte, los ensayos de cristalización isotérmica mostraron que el proceso de cristalización se produjo en dos etapas, lo cual se vio reflejado en cambios en el $t_{1/2}$ de cristalización para el rango de temperaturas estudiado.

Los resultados obtenidos en esta Tesis constituyen un paso importante en la síntesis y caracterización de copolímeros modelo en base dimetilsiloxano con arquitectura y composiciones definidas. En los incisos siguientes se da un detalle de los resultados más relevantes que se obtuvieron durante el desarrollo de la Tesis.

Por otra parte, en las propuestas de trabajo a futuro se planea abordar la síntesis y caracterización de polímeros biodegradables, y profundizar en algunos de los interrogantes

que han surgido durante el desarrollo de este trabajo, para conocer e interpretar de una manera más clara el comportamiento de los materiales sintetizados.

7.2 Iniciadores monofuncional (*sec*-Bu⁻Li⁺) y difuncional (dilítio naftaleno)

Se sintetizaron iniciadores organolíticos mono y difuncionales, que posteriormente se emplearon en la síntesis de los copolímeros bloque estudiados en esta Tesis. El iniciador de polimerización (2-litio butano, *sec*-Bu⁻Li⁺) se sintetizó en vacío, empleando cloruro de *sec*-butilo y litio metálico. Con este iniciador se obtuvieron los copolímeros dibloque lineales en base siloxano. La síntesis del iniciador difuncional (dilítio naftaleno) se realizó a partir de naftaleno sólido, litio metálico y mezclas de benceno y éteres de diferente naturaleza química (THF, dietiléter y anisol) como solvente. Para determinar que éter mejoraba el rendimiento del iniciador, se realizaron polimerizaciones de estireno monómero. El seguimiento de las reacciones se evaluó mediante SEC, y se determinó que la relación THF/Benceno 10/90 v/v era la que proporcionaba los mejores resultados, ya que se obtuvieron PS con bajas masas molares (mayor concentración en la solución de iniciador) y con una distribución de masas molares angosta.

7.3 Poli(dimetilsiloxano) homopolímero con masas molares (M_n) menores y mayores a 100.000 g/mol

En esta Tesis se estudió la síntesis de PDMS modelos con masas molares menores y mayores a 100.000 g/mol, modificando algunas variables de reacción con el propósito de determinar las condiciones óptimas para sintetizar los homopolímeros deseados, con alta conversión y estructura molecular controlada. Se estudiaron diferentes temperaturas y distintas concentraciones de iniciador, tomándose muestras del polímero a diferentes tiempos de reacción. La estrategia de combinar temperatura y tiempo de reacción para alcanzar la masa molar deseada evita pasos adicionales como los descritos en la literatura, que en muchos casos complican la síntesis.

Los resultados obtenidos mostraron que tanto el índice de polidispersión (M_w/M_n) como la conversión del monómero dependen de la temperatura y el tiempo de reacción. Para PDMS modelo con masas molares inferiores a 100.000 g/mol, se lograron altas conversiones (mayor al 90 %) y $M_w/M_n < 1,1$ a tiempos de reacción prolongados (24 h) y 40°C.

Por otra parte, para sintetizar PDMS modelos con masas molares superiores a 100.000 g/mol y $M_w/M_n < 1,1$ se determinó que las mejores condiciones experimentales involucran una temperatura de 50 °C y tiempos cortos de reacción (8 h). Sin embargo, bajo estas circunstancias, la reacción alcanza sólo un 65 % de conversión del D₃ monómero.

7.4 Copolímeros PS-*b*-PDMS obtenidos mediante conexiones tipo Schlenk

Se sintetizaron copolímeros PS-*b*-PDMS mediante síntesis aniónica empleando reactores con conexiones de tipo Schlenk. Los copolímeros obtenidos fueron caracterizados por FTIR para determinar su composición, y los mismos fueron empleados en mezclas físicas con un PS comercial para evaluar los efectos que produce la incorporación de hasta un 5 % en peso de copolímero en las propiedades mecánicas finales de la mezcla. El PS modificado con el copolímero que presentaba la mayor proporción de PDMS (54% p/p) mostró un aumento de casi el 300 % en el valor de elongación a la rotura, manteniéndose los valores de módulo elástico (E) y resistencia a la tracción (σ); indicando una marcada dependencia de las propiedades mecánicas del PS modificado con el porcentaje de PDMS presente en el copolímero empleado para dicha modificación.

7.5 Copolímeros PS-*b*-PDMS, PS-*b*-PCL, PB-*b*-PDMS y PMMA-*b*-PDMS obtenidos empleando técnicas de polimerización aniónica en alto vacío

Se sintetizaron copolímeros con una concentración de PDMS en el rango de 2 a 55 % p/p. Se estudió por difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS) la separación en microfases de copolímeros PS-*b*-PDMS en función de la temperatura. Las muestras con mayor contenido de PDMS desarrollaron estructuras lamelares bien definidas, y cilindros empaquetados hexagonalmente. Las muestras con bajo contenido de PDMS (menor al 8 % p/p) permanecieron desordenadas después del tratamiento térmico, o presentaron fases separadas con una estructura imperfecta.

Las morfologías desarrolladas mostraron ser estables incluso después del proceso de recocido a temperaturas por encima de la T_g del PS, a excepción de la muestra ES1 que por su bajo contenido en peso de PDMS no mostró separación de fases. Asimismo, las fases de equilibrio fueron concordantes con las predichas por los cálculos empleando la teoría de campo promedio. Sin embargo, los efectos de polidispersión y las fluctuaciones de composición modifican el comportamiento de fases en los copolímeros bloque. Por ello es

necesario determinar con precisión el diagrama de fases para poder interpretar efectos de asimetría.

El comportamiento de auto-ensamblado en solución de los copolímeros PS-*b*-PDMS se estudió en tres solventes distintos (ciclohexano, DMAc, y DMF), obteniéndose estructuras auto-organizadas que mostraron núcleos de PDMS rodeados por una corona de PS que estabiliza las micelas. Las características de los agregados micelares termodinámicamente estables están relacionadas con el parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ) entre el bloque central y el disolvente y con la longitud del bloque central. No se observó la formación de micelas en ciclohexano, lo cual puede atribuirse a las características de buen solvente para ambos bloques del copolímero. Sin embargo, la formación de la corona se desarrolla considerablemente cuando se emplea DMAc como disolvente. El elevado valor del parámetro de interacción de Flory-Huggins para el sistema PDMS-DMAc ($\chi_{\text{PDMS-DMAc}}$) fue suficiente como para inducir el auto-ensamblado de las nanopartículas. Estas partículas, sin embargo, poseen un núcleo hinchado y por lo tanto un área central de mayor superficie que permite a las cadenas de PS asumir una conformación de ovillo al azar.

Mediante calorimetría diferencial de barrido se evaluó la cristalización isotérmica de la PCL, y los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL. Mediante un estudio de cristalización isotérmica se evaluaron parámetros cinéticos que predicen el tipo y forma de cristalización que presenta el bloque semicristalino de PCL. Los resultados mostraron que los copolímeros con morfología lamelar presentaron menores tiempos de cristalización ($t_{1/2}$) comparados con los tiempos observados en la PCL. De los datos obtenidos por DSC, y de acuerdo a los exponentes de Avrami calculados (1,6 a 2,7) se observó que todos los materiales cristalizan en dos dimensiones (en forma de discos y cilíndrica). Se realizó también el estudio del crecimiento de las esferulitas desarrolladas en películas delgadas para la PCL y sus copolímeros. La velocidad de crecimiento de las esferulitas fue ajustada con el modelo de Lauritzen-Hoffman, donde las constantes de cristalización presentaron una marcada dependencia con la temperatura de cristalización entre 45 y 48 °C, en forma análoga a lo observado en los ensayos de cristalización isotérmica.

A partir del análisis por TGA se evaluó el proceso de termodegradación de los copolímeros PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL sintetizados cuando son sometidos a un proceso de calentamiento. Se determinó que tanto el homopolímero de PCL como sus copolímeros presentaron dos mecanismos de degradación: el primero, a bajos valores de conversión

(0,02 a 0,2) y el segundo para valores de conversión mayores (0,2 a 0,9). Por otra los copolímeros mostraron valores mayores de la energía de activación a la degradación (E_{ad}) a bajos valores de conversión (0,02 a 0,2), lo cual demuestra que la incorporación de PS y PDMS mejora la estabilidad térmica de la PCL en las etapas iniciales del proceso de degradación del material.

Los copolímeros PB-*b*-PDMS y PMMA-*b*-PDMS fueron caracterizados químicamente utilizando diversas técnicas analíticas como SEC, FTIR, $^1\text{H-NMR}$ y DSC. La síntesis de copolímeros PMMA-*b*-PDMS se llevó a cabo empleando *sec*-Bu $^-\text{Li}^+/\text{D}_3$ y el complejo (μ) *sec*-Bu $^-\text{Li}^+$ /difenil etileno como iniciadores de polimerización. La caracterización química mostró homogeneidad estructural, lográndose copolímeros con un amplio rango de composición química, estructura regular y polidispersiones menores a 1,7 para un amplio rango de masas molares (20.000 a 250.000 g/mol). Mediante $^1\text{H-NMR}$ se determinó la composición de cada bloque, y empleando FTIR se corroboraron las bandas de absorción características para cada uno de los bloques que componen el copolímero. Mediante DSC, se determinó el valor de temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de los bloques (PDMS, PB y PMMA) en los copolímeros, y la temperatura de fusión (T_m) del bloque de PDMS mostrando valores similares a los reportados en bibliografía.

7.6 Propuestas de Trabajo Futuro

En función de los resultados y conclusiones obtenidas durante el desarrollo de esta Tesis, y considerando que algunos aspectos requieren de un estudio más profundo del que se ha realizado, sería conveniente continuar con las siguientes propuestas para cada uno de los sistemas estudiados.

En el caso del indicador difuncional (dilitio naftaleno), hasta el momento sólo pudimos ensayar su efectividad empleando estireno monómero con buenos resultados en cuanto a rendimiento. Una interesante propuesta a futuro consistiría en estudiar la eficiencia frente a otros monómeros y la implementación de este iniciador en la síntesis de homopolímeros telequéricos difuncionales y de copolímeros tribloque lineales (ABA).

En el caso de los copolímeros bloque PB-*b*-PDMS y PMMA-*b*-PDMS, se pudieron obtener resultados que corroboraron la presencia de cada monómero en el copolímero y bajos índices de polidispersión. Por lo cual, se propone estudiar los procesos de separación

de fases y las transiciones orden-desorden que puedan determinar potenciales aplicaciones en áreas específicas.

Mediante DSC y microscopía óptica se estudiaron los procesos de cristalización y crecimiento de los cristales del bloque de PCL en los copolímeros de PS-*b*-PCL y PDMS-*b*-PCL. Para poder dilucidar de qué manera ocurre la separación de las microfases en estos copolímeros, sería necesario analizar estos materiales con técnicas de mayor complejidad, que permiten un seguimiento de las morfologías desarrolladas. Por tal motivo, se prevé realizar ensayos de difracción de rayos X de bajo ángulo (SAXS) y gran ángulo (WAXS), para seguir la evolución de la morfología del copolímero y la cristalización del bloque de PCL en función de la temperatura y del tiempo.

En esta Tesis se sintetizaron copolímeros bloque de PS-*b*-PDMS empleando reactores con conexiones tipo Schlenk que posteriormente se usaron para modificar un poliestireno comercial. De acuerdo con los resultados preliminares obtenidos, se consiguió una buena compatibilización del bloque de PS del copolímero en la matriz, lo cual se vio reflejado en cambios significativos en las propiedades mecánicas del polímero comercial con tan sólo un 5 % p/p de copolímero adicionado. Como propuesta a futuro, deberían sintetizarse copolímeros de PS-*b*-PDMS en reactores tipo Schlenk que permitan, con posterior modificación en fundido, preparar mezclas de copolímero y PS comercial, con el objetivo de obtener un PS comercial modificado que posea propiedades mecánicas similares a las obtenidas en HIPS; para ello seguiríamos la metodología propuesta por Martínez y col (1997 y 2000).

ANEXO 1

SISTEMA DE VACÍO

Sistema de vacío

Todas las polimerizaciones aniónicas informadas en esta Tesis fueron llevadas a cabo utilizando un sistema de vacío. Este sistema está formado por una línea de vacío compuesta por tuberías de vidrio Pyrex[®], con tramos de diámetro interno variable, fijos sobre un enrejado metálico. El vacío se mantuvo por intermedio de una bomba mecánica protegida por dos trampas de condensables, que permiten retener los vapores provenientes de las distintas tuberías que componen la línea. Para poder obtener el alto vacío, se coloca una difusora de mercurio entre la línea y la bomba mecánica. Este dispositivo consta de un sistema de refrigeración - condensación, y un balón de vidrio Pyrex[®] con una cierta cantidad de mercurio líquido, que se coloca sobre un manto calefactor. La vaporización y condensación del mercurio, conjuntamente con la succión de la bomba mecánica, posibilitan presiones muy bajas, del orden de 10^{-4} a 10^{-5} mm Hg.

La línea de vacío se encuentra dividida en varias secciones y consta de robinetes de teflón de tipo JJYoung[®], que permiten la apertura o el cierre de ciertos tramos del sistema. Las tuberías ubicadas perpendicularmente a la línea terminan en cónicos esmerilados, a los que se puede conectar balones o recipientes calibrados para contener solventes o reactivos, y llevar a cabo diversas operaciones de manera simultánea.

La figura A1.1 muestra un esquema simplificado de la línea de vacío empleada para sintetizar los copolímeros bloque obtenidos en esta tesis.

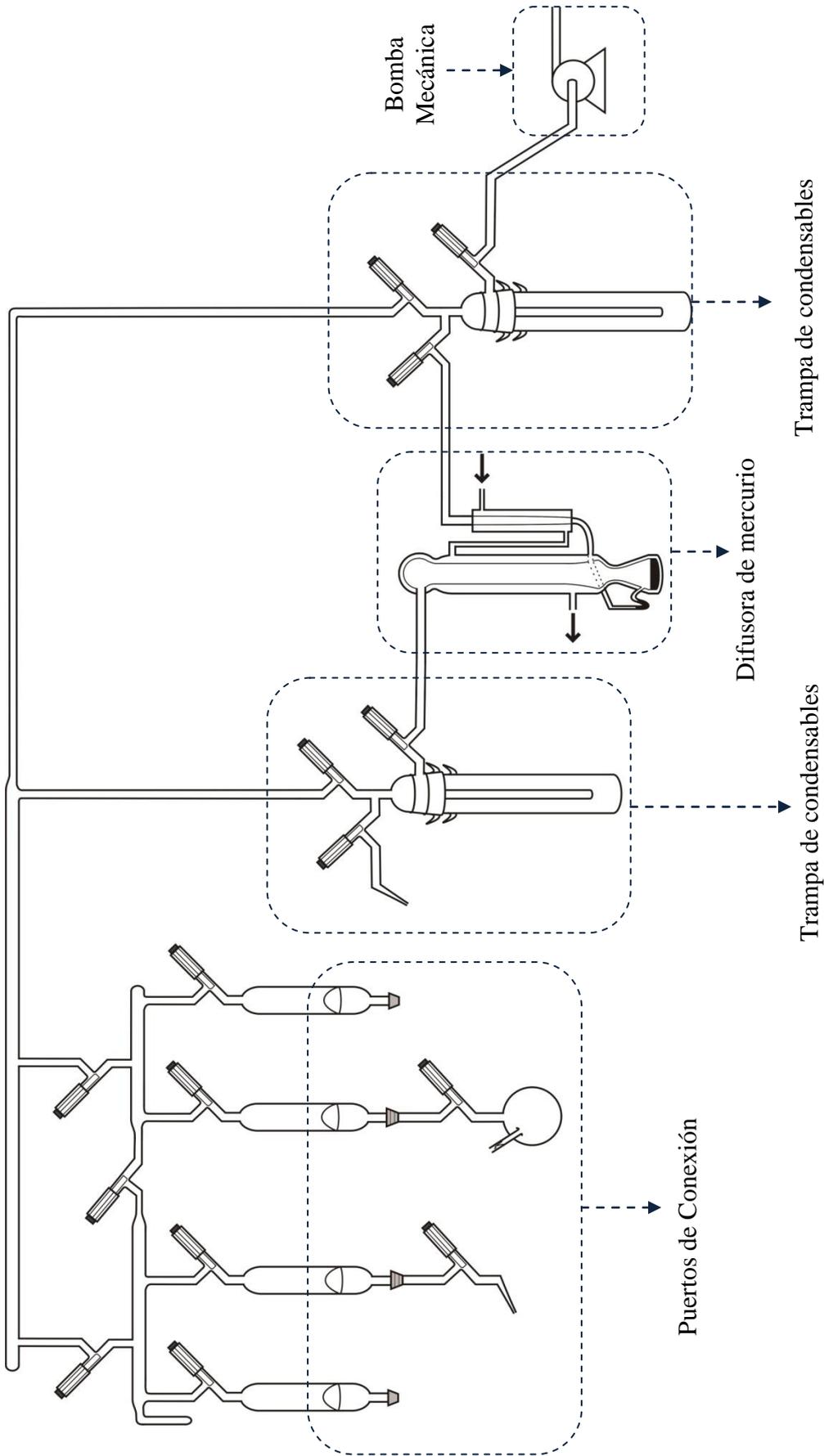


Figura A.1.1 Esquema simplificado de la línea de vacío.

ANEXO 2

PURIFICACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DE SOLVENTES Y MONÓMEROS

TETRAHIDROFURANO (THF)

Destilación: Se colocó tetrahidrofurano (THF) en un balón y con la ayuda de un manto eléctrico se procedió a destilar el solvente comercial. Es importante dejar en reflujo por una hora de manera de asegurar una buena purificación. Finalizada esta etapa se retira la primera fracción y se descarta, para luego coleccionar el volumen deseado (aproximadamente 500 mL).

Deshidratación: Se colocó el THF con hidruro de calcio (CaH_2) en un balón de 1000 mL. En el interior del balón se colocó un agitador magnético, y se lo conectó a la línea de vacío con agitación por aproximadamente 24 h.

Desgasificado: Para realizar el desgasificado es necesario congelar el solvente previamente deshidratado. Para ello se le colocó debajo un recipiente al cual se le agregó N_2 líquido de manera de lograr un congelado rápido *in situ*, y se desgasificó por 20 minutos; luego se procedió a descongelar la solución previamente desgasificada, empleando un recipiente con agua.

Destilación sobre el aducto sodio/benzofenona: Antes de realizar la destilación del solvente, se procedió a preparar el recipiente colector. Para ello se colocaron trozos de Na y benzofenona en un nuevo balón, y se lo conectó a la línea de vacío. Seguido a esto se destiló el THF contenido en el balón de CaH_2 sobre el aducto Na/benzofenona y una vez descongelado, se observó que la solución rápidamente viró a amarillo y luego a verde, que con posterior agitación cambió su color a azul y luego de 48 horas bajo agitación continua cambió a violeta (púrpura) lo cual indica la pureza del solvente.

Destilación desde el aducto sodio/benzofenona hacia el aducto 2,2'-difenil hexillitio: En esta la etapa, se procedió a destilar el solvente ya purificado hacia un balón al cual se le incorporó vía septum y de acuerdo al volumen necesario (500 mL aproximadamente), 1 mL de *n*-BuLi y 2,5 mL de difeniletileno, el solvente se destiló sobre éste y como resultado final la solución de THF presentó un color rojo rubí, característico de la formación del aducto difenil hexil litio. Es importante destacar que durante el proceso de destilación se debe lograr una ebullición constante y controlada para evitar el arrastre de impurezas contenidas en el solvente.

CICLOHEXANO - BENCENO

Reacción de acidificación: Para comenzar la purificación del solvente (Ciclohexano o benceno), se procedió a colocarlo en agitación con ácido sulfúrico comercial por un período de 7 días. Con este procedimiento, las impurezas presentes en el solvente sufren reacciones de sulfonación y quedan retenidas en la fase inferior (fracción ácida) de la mezcla; posteriormente por decantación se separó la fase superior correspondiente al solvente acidificado.

Reacción de neutralización: La solución obtenida es tratada con perlas de hidróxido de sodio para lograr de esta manera neutralizar los restos ácidos que pudiesen haber quedado retenidos en la etapa anterior.

Extracción con agua bidestilada: Mediante el uso de una ampolla de extracción se coloca la mezcla de solvente neutralizado (ciclohexano o benceno) con una fracción de agua bidestilada mayor a la de la fase orgánica. Para extraer los restos de hidróxido de sodio y productos neutralización de la etapa anterior, se agitó vigorosamente. Finalmente y después de que se produce la separación de fases, se extrae por la parte superior de la ampolla la fase orgánica y se lo coloca en un balón para posterior deshidratación.

Deshidratación: Se colocó Ciclohexano o benceno (aproximadamente 500 mL) con CaH_2 en un balón de 1000 mL, para comenzar a eliminar las trazas de agua presente en la mezcla previamente tratada. En el interior del balón se colocó un agitador magnético, y se lo conectó a la línea de vacío con agitación durante 24 h. La solución posee un color blanco grisáceo debido a la presencia del CaH_2 .

Desgasificado: Para realizar el desgasificado del solvente, se conectó el balón que contenía la mezcla de solvente y CaH_2 a la línea de vacío, y se colocó un baño refrigerante de N_2 líquido para conseguir un congelado rápido *in situ*. Posteriormente se desgasificó por 20 minutos y se reservó para la siguiente etapa de purificación.

Destilación sobre poli(estiril) litio (PS^-Li^+): Antes de realizar la destilación del solvente, se procedió a preparar el recipiente colector, para ello se colocó un agitador magnético, se le agregó estireno y se inyectó vía septum 1 mL de $n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$. A continuación se destiló el solvente previamente desgasificado siguiendo el mecanismo descrito anteriormente, y se observó la formación de un color naranja intenso, característico de la formación de poli(etiril litio) en ciclohexano.

METANOL

Este solvente se utiliza como agente de finalización y no requiere demasiados tratamientos. Por lo general se lo mantiene a reflujo durante 2 a 3 horas y luego se lo destila, posteriormente se coloca balón que se conecta a la línea de vacío. El metanol contenido en el balón se desgasifica convenientemente, y luego se destila a ampollas previamente calibradas.

PURIFICACIÓN DE MONÓMEROS

Estireno: Se colocó estireno monómero en un balón con CaH_2 y se lo dejó en agitación para eliminar cualquier traza de humedad que pudiera contener el monómero comercial (Sigma Aldrich). Posteriormente, se realizó un etapa de desgasificado seguida de destilación hacia un balón al cual se le inyectó dibutilmagnesio, y se lo dejó en agitación durante 4 horas. Finalmente, se destiló hacia un balón de colección para ser posteriormente fraccionamiento.

Hexametilciclotrisiloxano (D_3): Se colocó el monómero (sólido) en un balón con CaH_2 , a continuación se conectó el balón a la línea de vacío, y con la ayuda de un baño frigorífico de N_2 líquido se destiló solvente reacción (previamente purificado). Una vez descongelado el solvente, se dejó en agitación con el objeto de eliminar trazas de humedad. Posteriormente, se lo destiló sobre un balón que contenía estireno y $n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$ (vía septum) para generar el anión poli(estiril) litio. Finalmente fue destilado al balón de colección para su fraccionamiento en ampollas calibradas.

1,3 Butadieno: debido a que el butadieno es un gas a presión atmosférica y temperatura ambiente, su purificación requiere de un procedimiento especial. En una primera etapa se lo condensó en un cilindro graduado que contenía una solución comercial de $n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$. Para condensar el monómero, se empleó un baño frigorífico de isopropanol/hielo. La mezcla resultante se dejó en agitación durante 30 minutos, controlando que la temperatura del baño no se elevara, para evitar pérdidas de monómero. Posteriormente, se destiló a un recipiente que contenía $n\text{-Bu}^-\text{Li}^+$, la solución resultante se reservó para su posterior fraccionamiento. Al igual que con el estireno monómero, se destiló un volumen de benceno o ciclohexano previamente purificado al balón de colección para poder limpiar las constricciones al momento de su fraccionamiento en ampollas.

ϵ -Caprolactona: Se colocó el monómero en un balón con CaH_2 , y se lo dejó en agitación por un período de 4 horas. A continuación, se destiló el monómero al balón de colección.

Metilmetacrilato: Debido a que este monómero polimeriza a temperatura ambiente, su fraccionamiento se realiza momentos antes de la reacción de síntesis. Para ello se coloca un volumen de monómero en un balón con CaH_2 . Este balón se conecta a la línea de vacío, y se lo deja en agitación por espacio de 30 minutos. Seguido a esto, se procede a realizar el desgasificado. Para ello, se congela el monómero usando un baño de N_2 líquido. A continuación, se destila el monómero sobre otro balón que contiene triocetilaluminio. Una vez descongelado, se deja en agitación hasta que aparece en el monómero una coloración verde, en ese momento y con la ayuda de paños embebidos en N_2 (líquido), se procede a destilar el volumen requerido para la polimerización sobre una ampolla calibrada que se encuentra unida al equipo de reacción.

ANEXO 3

CÁLCULO DE LA FRACCIÓN MOLAR
Y EN MASA DE COPOLÍMEROS BLOQUE

Poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) (ES1)

A partir del espectro ¹H-NMR obtenido, se determinaron las fracciones molar y en masa para el copolímero ES1. Para ello se integraron juntos los grupos metileno y metino del bloque estireno y los metilos unidos al silicio del bloque de dimetilsiloxano. Figura A.3.1

Para el bloque de PDMS

$$63,1 \text{ mm} \rightarrow 41,24$$

$$4 \text{ mm} \rightarrow X=2,61$$

$$6y=2,61 \rightarrow y=0,43$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PDMS}} = \frac{2,61}{0,43+12,87} = 0,03$$

Para el bloque de PS

$$63,1 \text{ mm} \rightarrow 41,24$$

$$59,1 \text{ mm} \rightarrow X=38,63$$

$$3x=38,63 \rightarrow x= 12,87$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PS}} = \frac{12,87}{12,78+0,43} = 0,97$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de dimetilsiloxano (74 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{\text{PDMS}} = \frac{0,032 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,97 \times 104 + 0,03 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,02$$

Fracción en masa

$$w_{\text{PS}} = \frac{0,968 \times 104 \text{ g/mol}}{(0,97 \times 104 + 0,03 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,98$$

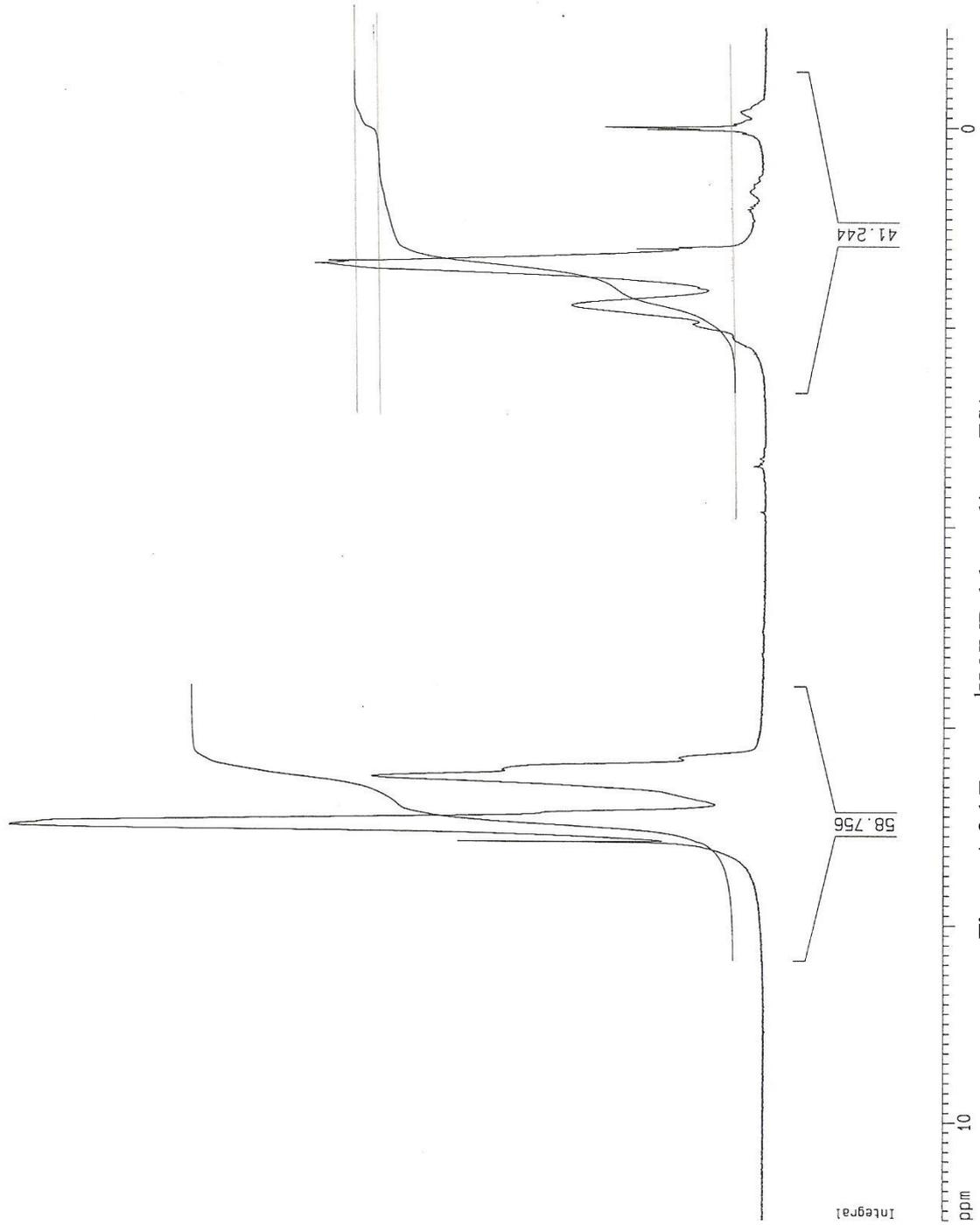


Figura A.3.1 Espectro ¹H-NMR del copolímero ESI

Poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) (ES2)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ES1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.2.

Para el bloque de PDMS

$$69,5 \text{ mm} \rightarrow 44,10$$

$$13\text{mm} \rightarrow X=8,25$$

$$6y=8,25 \rightarrow y= 1,37$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PDMS}} = \frac{1,375}{1,37+11,95} = 0,10$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de dimetilsiloxano (74 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{\text{PDMS}} = \frac{0,10 \times 104 \text{ g/mol}}{(0,87 \times 104 + 0,10 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,07$$

Para el bloque de PS

$$69,5 \text{ mm} \rightarrow 44,10$$

$$56,5\text{mm} \rightarrow X=35,85$$

$$3x=35,85 \rightarrow x= 11,95$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PS}} = \frac{11,95}{1,37+11,95} = 0,87$$

Fracción en masa

$$w_{\text{PS}} = \frac{0,87 \times 104 \text{ g/mol}}{(0,87 \times 104 + 0,10 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,93$$

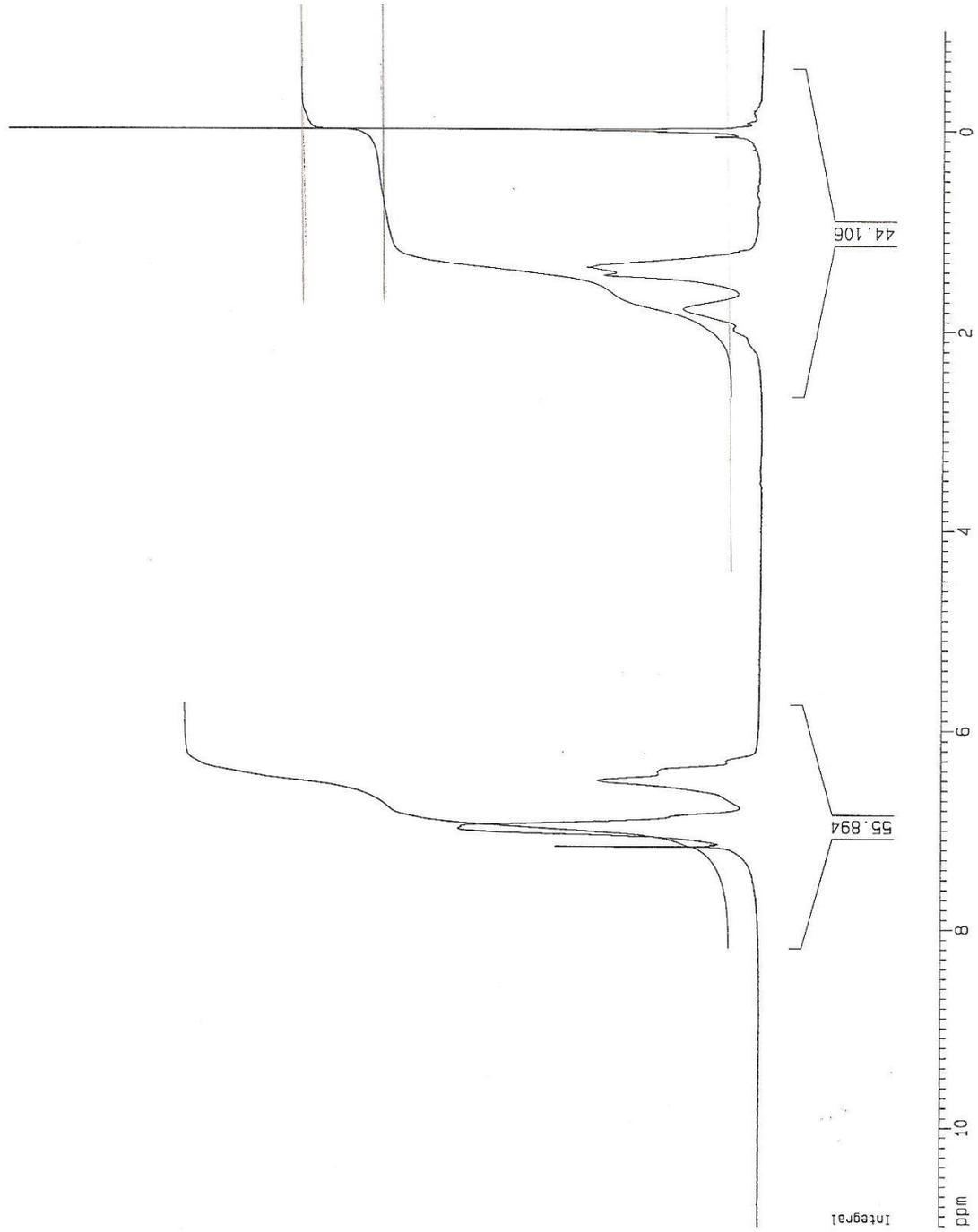


Figura A.3.2 Espectro ¹H-NMR del copolímero ES2

Poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) (ES3)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ES1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.3

Para el bloque de PDMS

$$89,2 \text{ mm} \rightarrow 52,98$$

$$38,5 \text{ mm} \rightarrow X=22,86$$

$$6y=22,86 \rightarrow y=3,81$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PDMS}} = \frac{3,81}{3,81+9,96} = 0,28$$

Para el bloque de PS

$$89,9 \text{ mm} \rightarrow 52,98$$

$$50,7 \text{ mm} \rightarrow X=29,89$$

$$3x=29,89 \rightarrow x= 9,96$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PS}} = \frac{9,96}{3,81+9,96} = 0,72$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de dimetilsiloxano (74 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{\text{PDMS}} = \frac{0,28 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,72 \times 104 + 0,28 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,21$$

Fracción en masa

$$w_{\text{PS}} = \frac{0,72 \times 104 \text{ g/mol}}{(0,72 \times 104 + 0,28 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,79$$

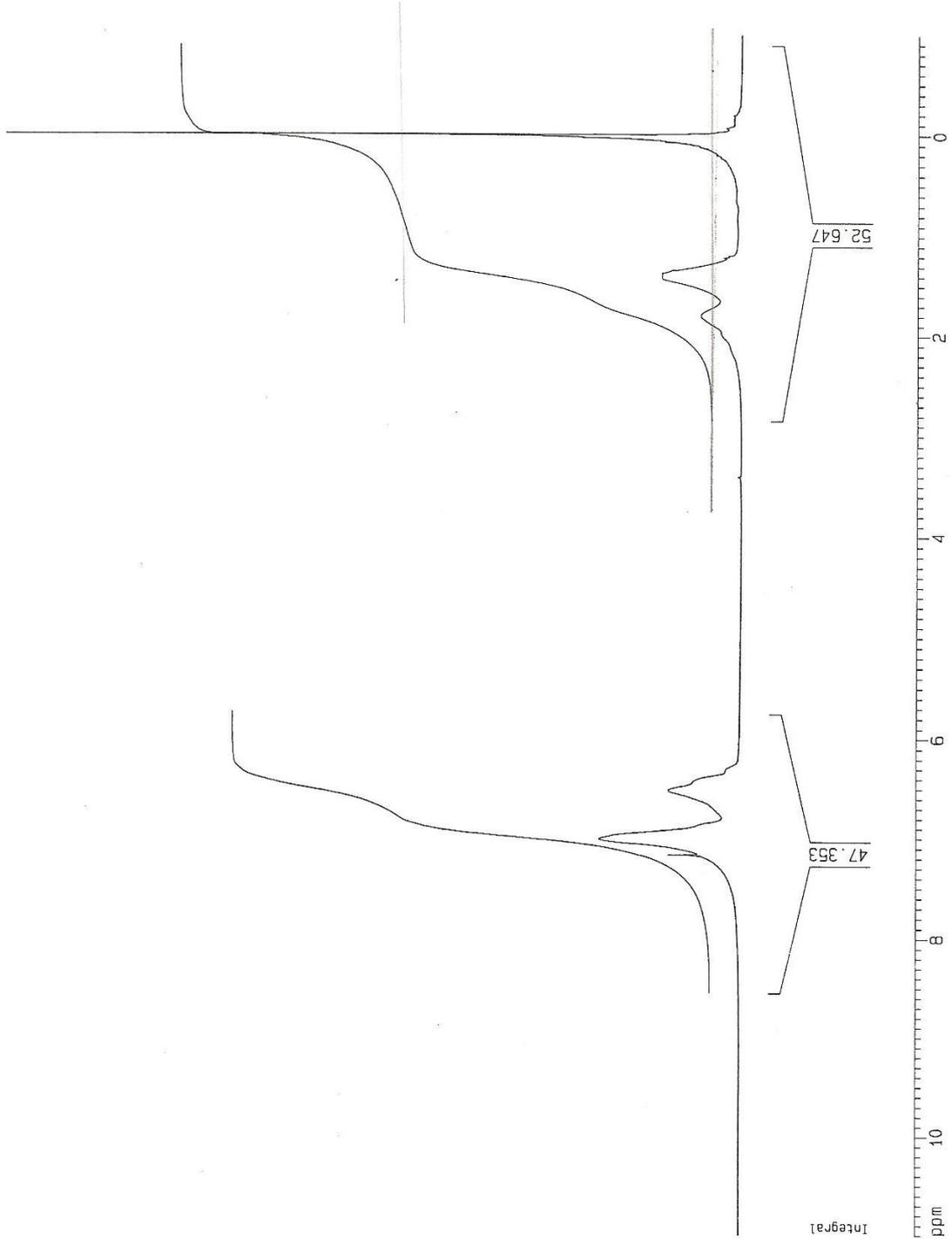


Figura A.3.3 Espectro ¹H- NMR del copolímero ES3

Poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) (ES4)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ES1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.4.

Para el bloque de PDMS

$$88,5 \text{ mm} \rightarrow 61,93$$

$$53 \text{ mm} \rightarrow X=37,08$$

$$6y=37,08 \rightarrow y=6,18$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PDMS}} = \frac{6,18}{6,18+8,28} = 0,43$$

Para el bloque de PS

$$88,5 \text{ mm} \rightarrow 61,93$$

$$35,5 \text{ mm} \rightarrow X=24,84$$

$$3x=29,89 \rightarrow x= 8,28$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PS}} = \frac{8,28}{8,28+6,18} = 0,57$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de dimetilsiloxano (74 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{\text{PDMS}} = \frac{0,43 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,43 \times 74 + 0,57 \times 104) \text{ g/mol}} = 0,35$$

Fracción en masa

$$w_{\text{PS}} = \frac{0,57 \times 104 \text{ g/mol}}{(0,57 \times 104 + 0,43 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,65$$

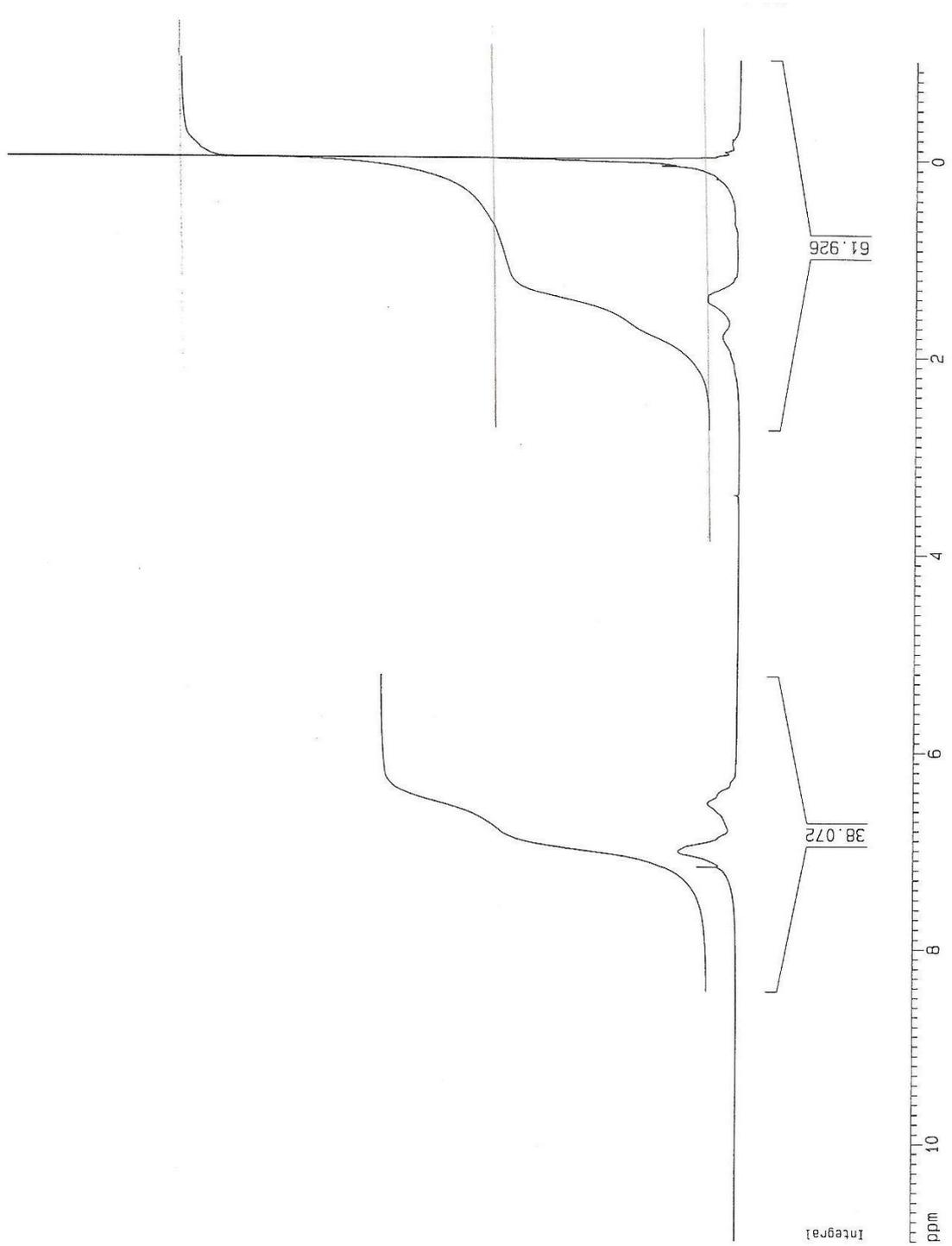


Figura A.3.4 Espectro ¹H-NMR del copolímero ES4

Poli(estireno-*b*-dimetilsiloxano) (ES5)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ES1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.5

Para el bloque de PDMS

$$6y=56,10 \rightarrow y=9,35$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PDMS}} = \frac{9,35}{9,35+5,67} = 0,62$$

Para el bloque de PS

$$3x=17,02 \rightarrow x=5,67$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PS}} = \frac{5,67}{5,67+9,35} = 0,38$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de dimetilsiloxano (74 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{\text{PDMS}} = \frac{0,62 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,62 \times 74 + 0,38 \times 104) \text{ g/mol}} = 0,54$$

Fracción en masa

$$w_{\text{PS}} = \frac{0,38 \times 104 \text{ g/mol}}{(0,38 \times 104 + 0,62 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,46$$

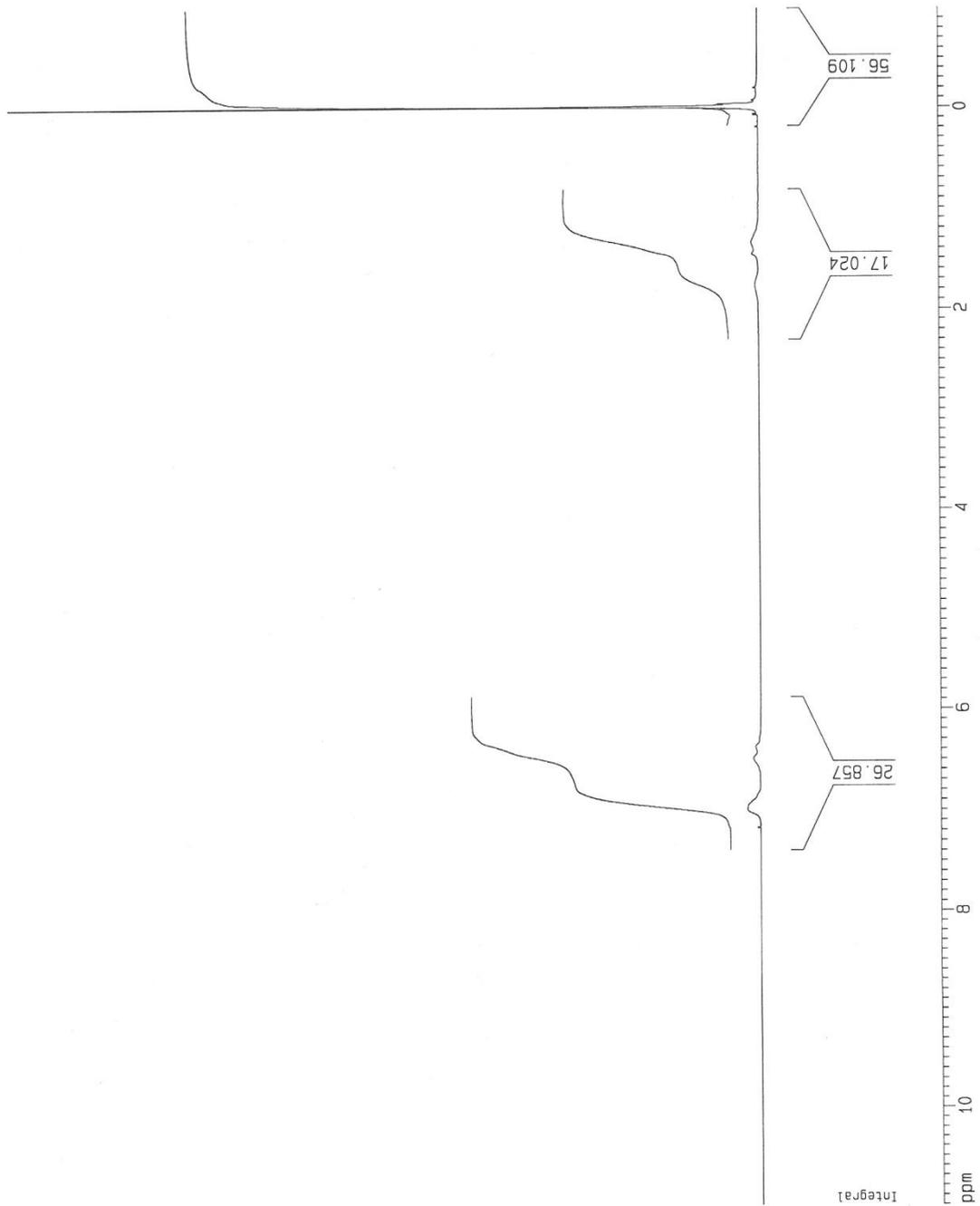


Figura A.3.5 Espectro ¹H-NMR del copolímero ES5

Poli(estireno-*b*-ε-caprolactona) (ECL1)

Las fracciones molares y en masa experimentales de los copolímeros sintetizados, se calcularon a partir de los espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear de protón ¹H-RMN considerando para el cálculo los hidrógenos correspondientes a anillo aromático del bloque estireno y a los ¹H de los grupos metilo unidos a oxígeno del bloque de PCL, Figura A.3.6

Para el bloque de PS

$$5 X = 53,42$$

$$X=10,67$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{10,67}{10,67+1,18} = 0,90$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 2,36$$

$$y = 1,18$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{1,18}{1,18+10,67} = 0,10$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,90 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,90 \times 104 + 0,1 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,89$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,10 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,10 \times 114 + 0,90 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,11$$

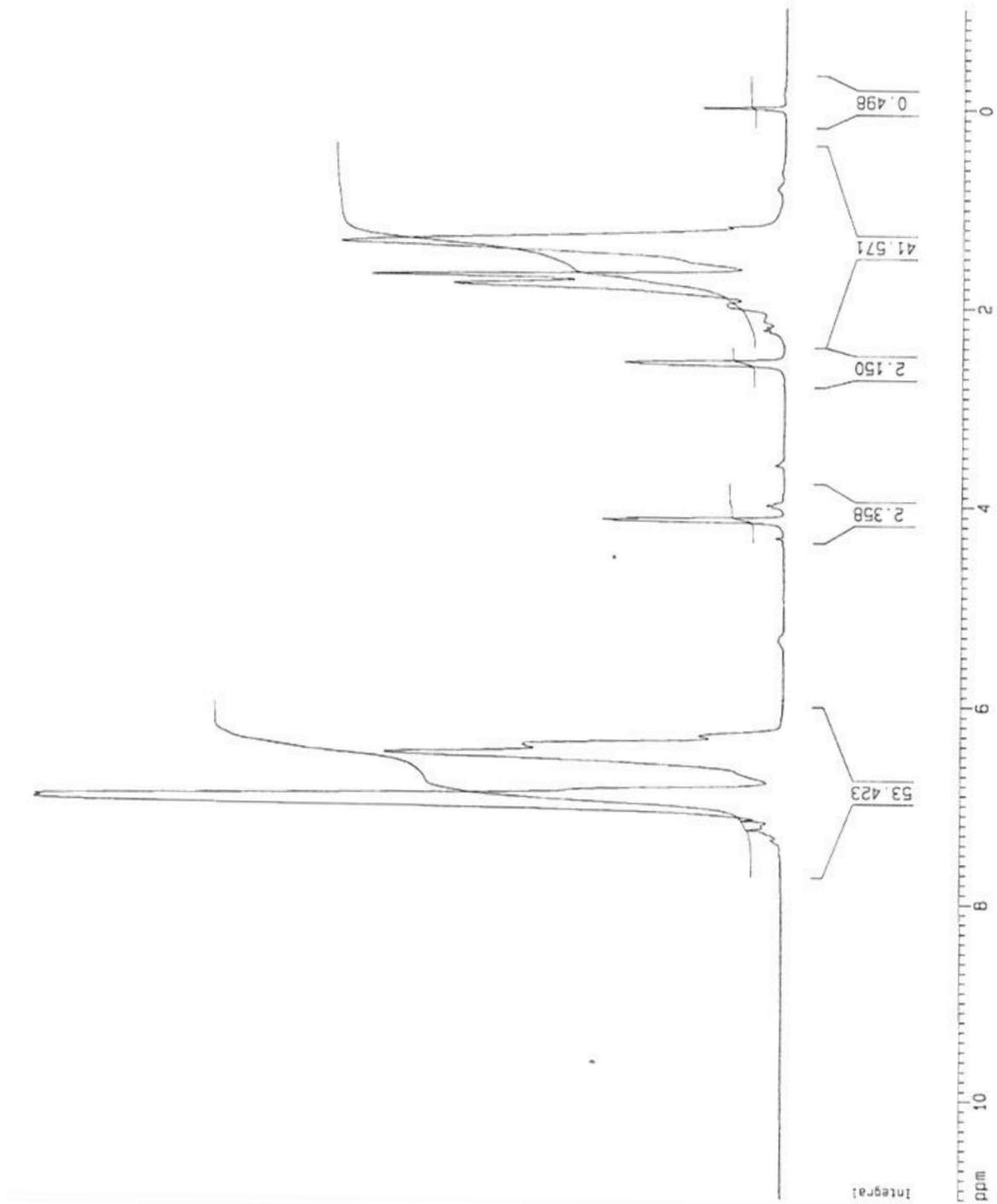


Figura A.3.6 Espectro ¹H- NMR del copolímero ECL1

Poli(estireno- *b*-ε-caprolactona) (ECL2)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ECL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.6

Para el bloque de PS

$$5 X = 39,59$$

$$X=7,92$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{7,92}{7,92+3,22} = 0,71$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 6,43$$

$$y = 3,22$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{3,22}{3,22+9,92} = 0,29$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,71 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,70 \times 104 + 0,29 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,69$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,29 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,29 \times 114 + 0,71 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,31$$

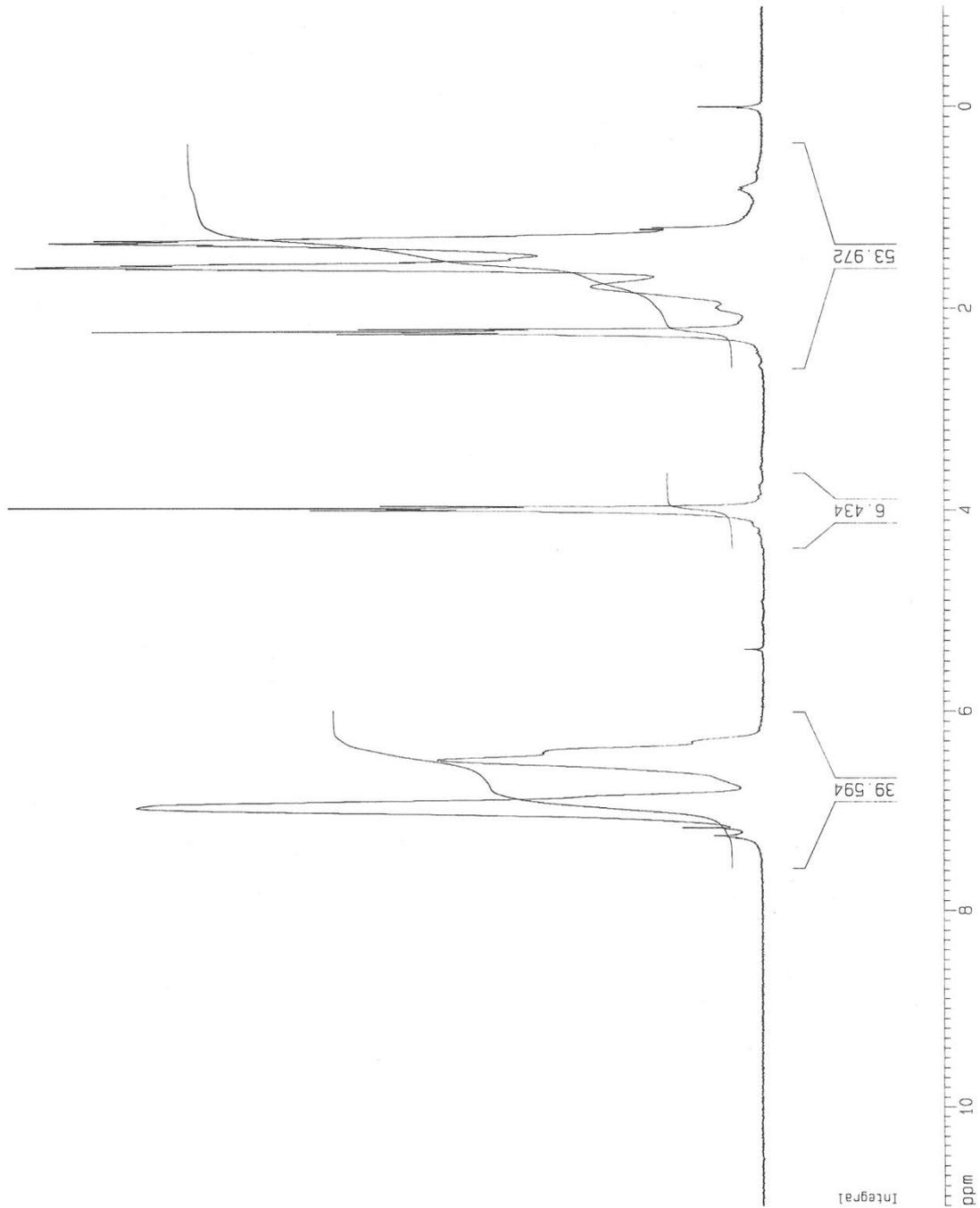


Figura A.3.7 Espectro ¹H- NMR del copolímero ECL2

Poli(estireno- *b*-ε-caprolactona) (ECL3)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ECL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.8

Para el bloque de PS

$$5 X = 33,93$$

$$X=6,79$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{6,79}{6,78+3,80} = 0,64$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 7,59$$

$$y = 3,80$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{3,80}{3,80+6,79} = 0,36$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,64 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,64 \times 104 + 0,36 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,62$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,36 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,36 \times 114 + 0,64 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,38$$

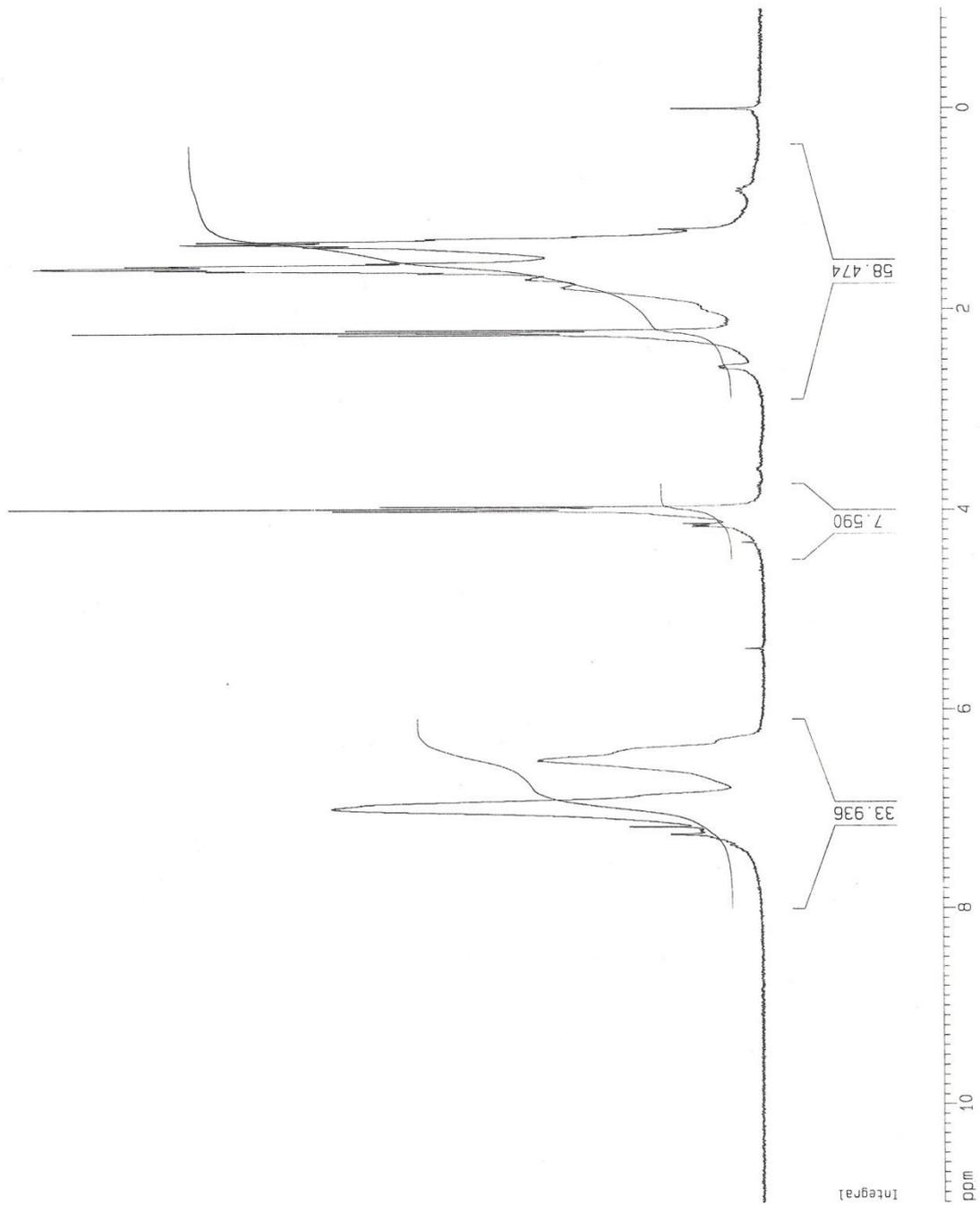


Figura A.3.8 Espectro ¹H-NMR del copolímero ECL3

Poli(estireno- *b*-ε-caprolactona) (ECL4)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ECL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.9

Para el bloque de PS

$$5 X = 33,07$$

$$X = 6,61$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{6,61}{6,61+3,85} = 0,63$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 7,70$$

$$y = 3,85$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{3,85}{3,85+6,61} = 0,37$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,63 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,63 \times 104 + 0,37 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,61$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,37 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,37 \times 114 + 0,63 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,39$$

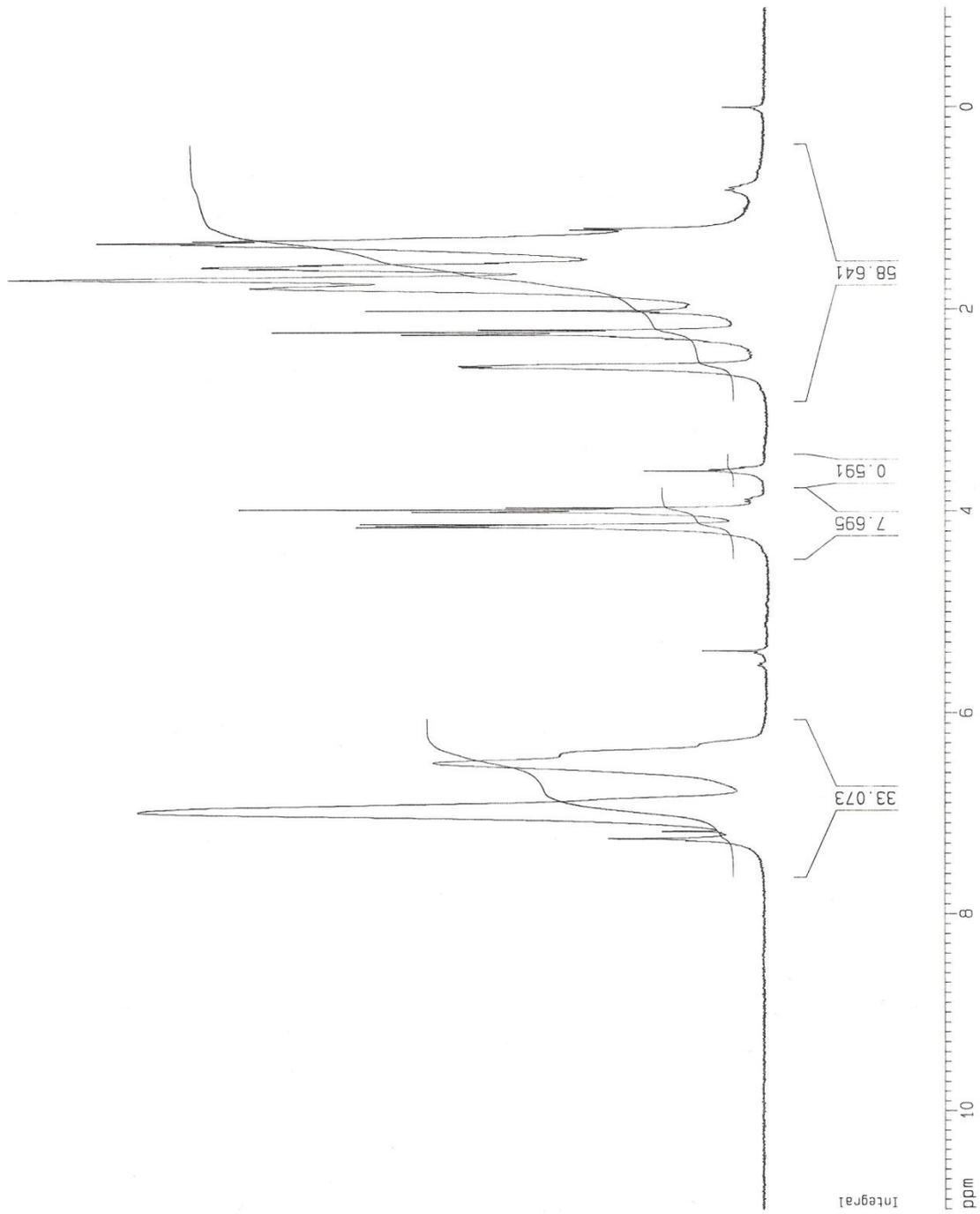


Figura A.3.9 Espectro ¹H-NMR del copolímero ECL4

Poli(estireno- *b*-ε-caprolactona) (ECL5)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ECL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.10

Para el bloque de PS

$$5 X = 29,59$$

$$X = 5,92$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{5,92}{5,92+4,03} = 0,59$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 8,07$$

$$y = 4,03$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{4,03}{4,03+5,92} = 0,41$$

La masa molar de la unidad repetitiva de Poliestireno (PS) $M_n=104\text{g/mol}$, para el caso de la Poli(caprolactona) $M_n=114\text{ g/mol}$

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,59 \times 104\text{ g/mol}}{(0,59 \times 104 + 0,41 \times 114)\text{g/mol}} = 0,57$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,41 \times 114\text{ g/mol}}{(0,41 \times 114 + 0,57 \times 104)\text{g/mol}} = 0,43$$

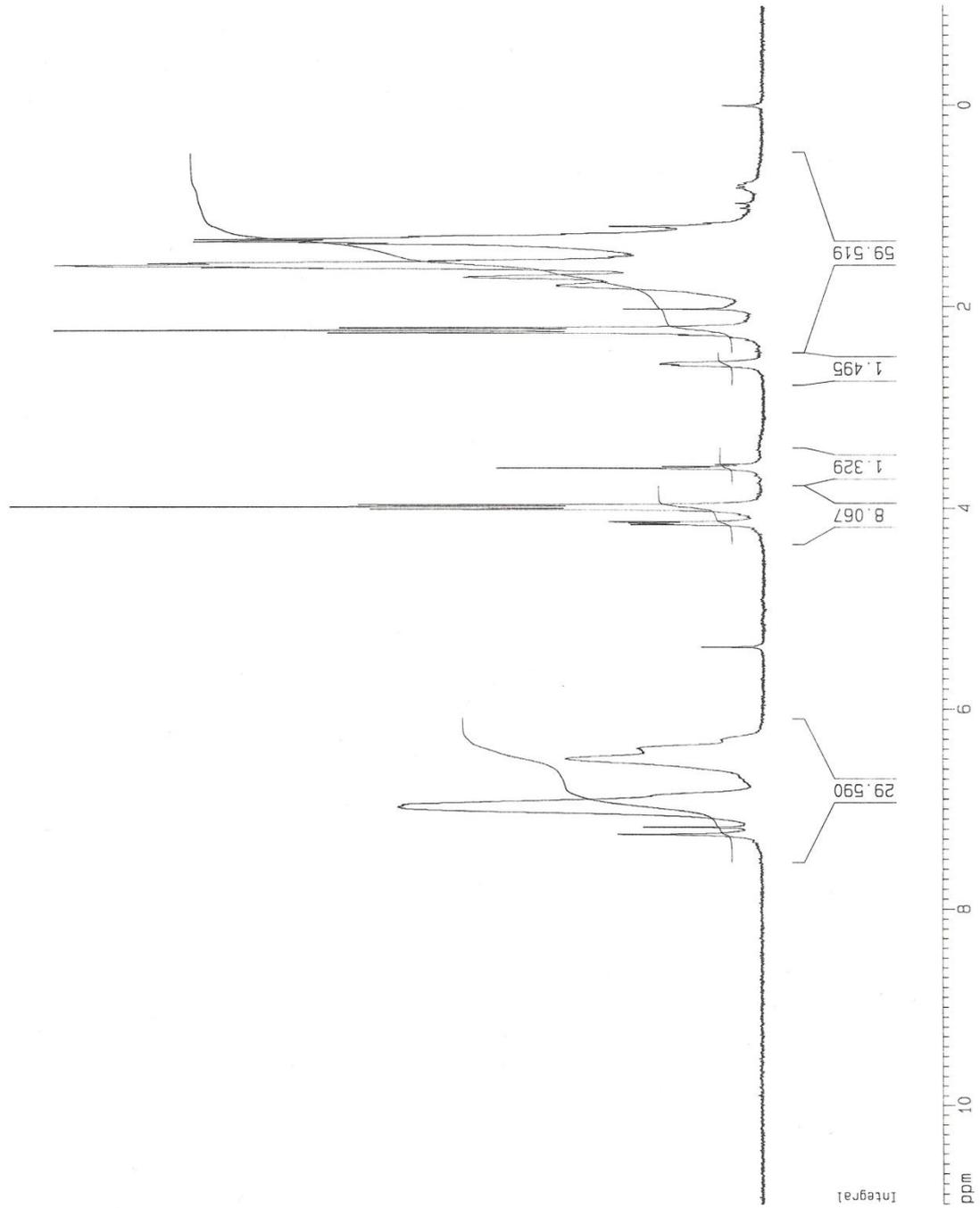


Figura A.3.10 Espectro ¹H- NMR del copolímero ECL5

Poli(estireno- *b*-ε-caprolactona) (ECL6)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ECL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.11

Para el bloque de PS

$$5 X = 31,58$$

$$X = 6,32$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{6,32}{6,32+4,67} = 0,57$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 9,33$$

$$y = 4,67$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{4,67}{4,67+6,32} = 0,43$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,57 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,57 \times 104 + 0,43 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,55$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,43 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,43 \times 114 + 0,57 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,45$$

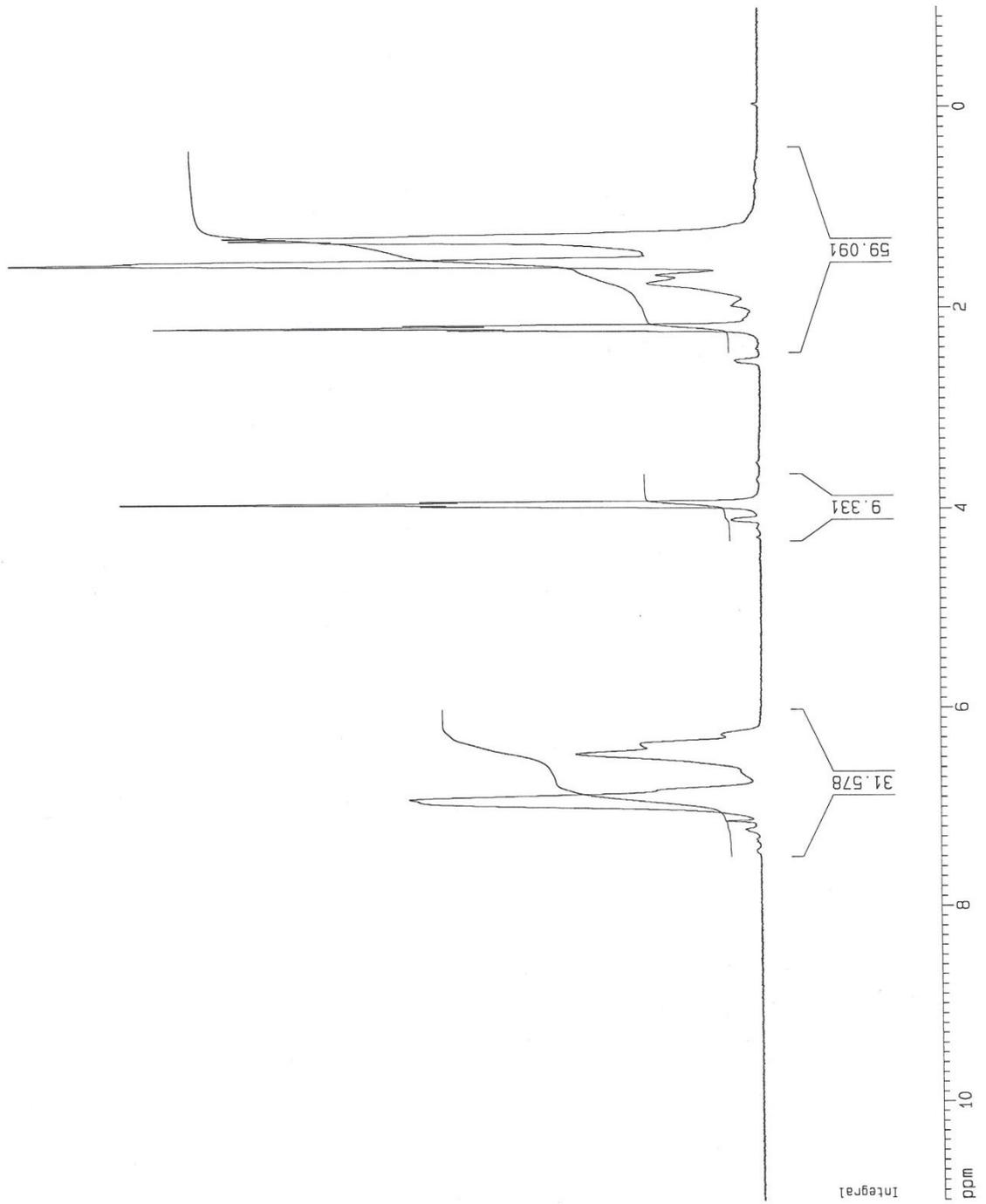


Figura A.3.11 Espectro ¹H-NMR del copolímero ECL6

Poli(estireno- *b*-ε-caprolactona) (ECL7)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ECL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.12

Para el bloque de PS

$$5 X = 11,28$$

$$X = 2,26$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{2,26}{2,26 + 7,07} = 0,26$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 14,13$$

$$y = 7,07$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{7,07}{2,26 + 7,07} = 0,74$$

La masa molar de la unidad repetitiva de Poliestireno (PS) $M_n = 104 \text{ g/mol}$, para el caso de la Poli(caprolactona) $M_n = 114 \text{ g/mol}$

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,26 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,26 \times 104 + 0,74 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,25$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,74 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,74 \times 114 + 0,26 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,75$$

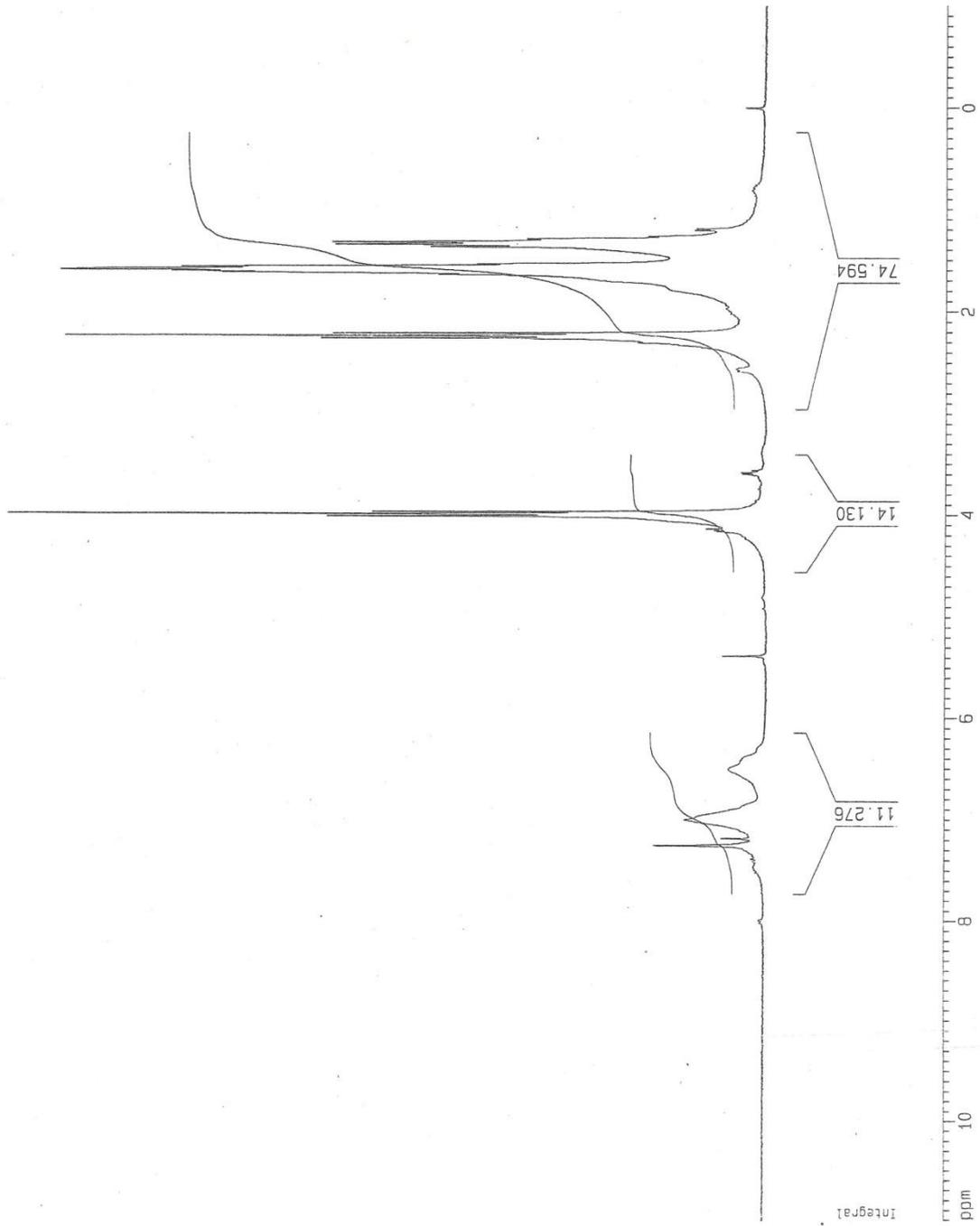


Figura A.3.12 Espectro ¹H-NMR del copolímero ECL7

Poli(estireno- *b*-ε-caprolactona) (ECL8)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero ECL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.13

Para el bloque de PS

$$5 X = 7,18$$

$$X = 1,42$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{1,42}{1,42+8,53} = 0,14$$

Para el bloque de PCL

$$2 y = 17,06$$

$$y = 8,53$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{8,53}{8,53+1,42} = 0,86$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de estireno (104 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PS} = \frac{0,14 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,14 \times 104 + 0,86 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,13$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,86 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,86 \times 114 + 0,14 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,87$$

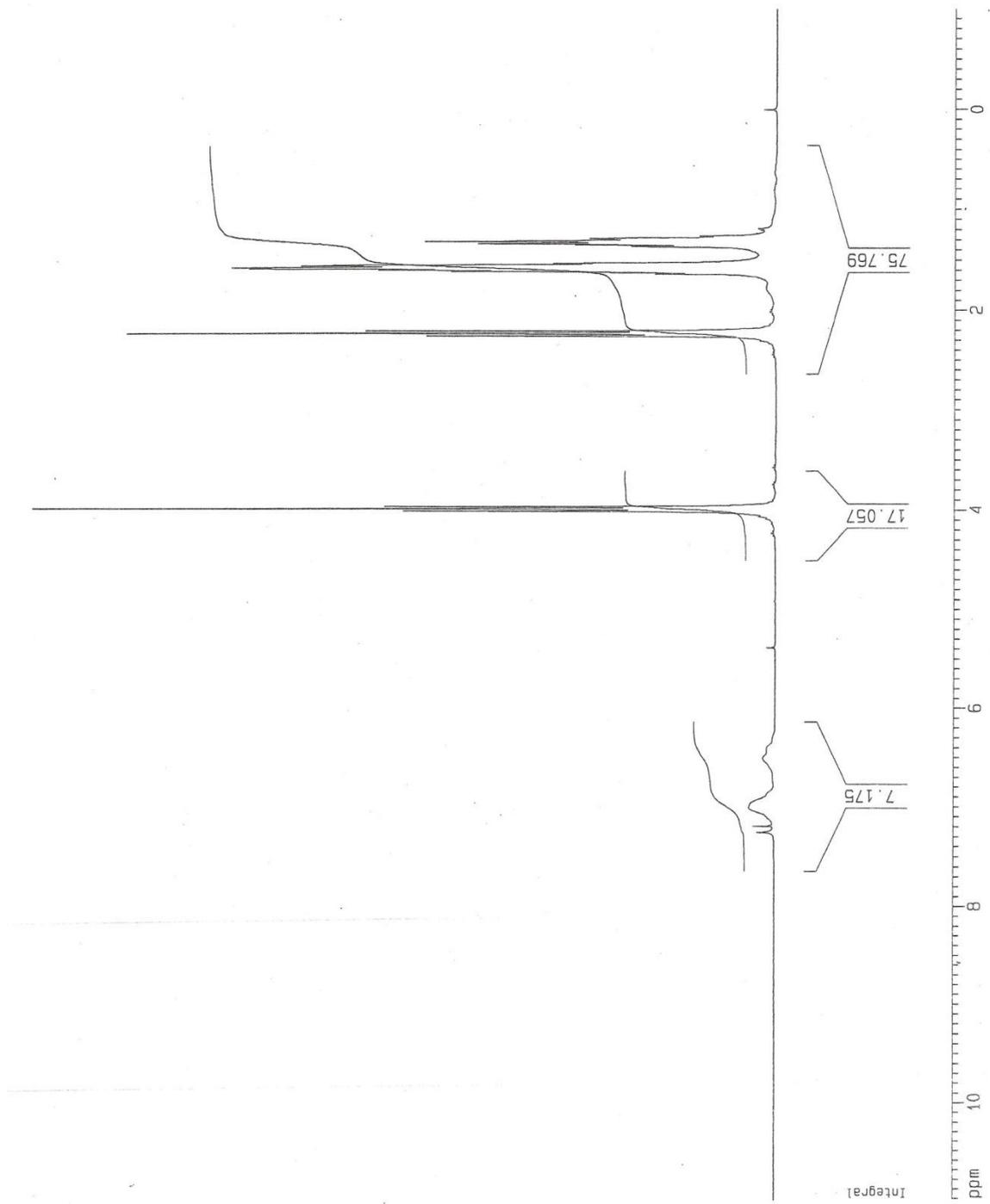


Figura A.3.13 Espectro ¹H- NMR del copolímero ECL8

Poli(dimetilsiloxano– *b*-ε-caprolactona) (SCL1)

Las fracciones molares y en masa experimentales de los copolímeros sintetizados, se calcularon a partir de los espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear de protón ¹H-RMN considerando para el cálculo los hidrógenos de los grupos metilo del bloque de dimetilsiloxano y los ¹H del grupo metileno directamente unido a oxígeno del bloque de PCL, Figura A.3.14

Para el bloque de PDMS

$$6 X = 16,21$$

$$X = 2,70$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{2,70}{2,70+0,10} = 0,96$$

Para el bloque de PCL

$$10 y = 1,00$$

$$y = 0,10$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{0,10}{0,10+2,70} = 0,04$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de dimetilsiloxano (74 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PDMS} = \frac{0,96 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,96 \times 104 + 0,04 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,95$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,04 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,04 \times 114 + 0,96 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,05$$

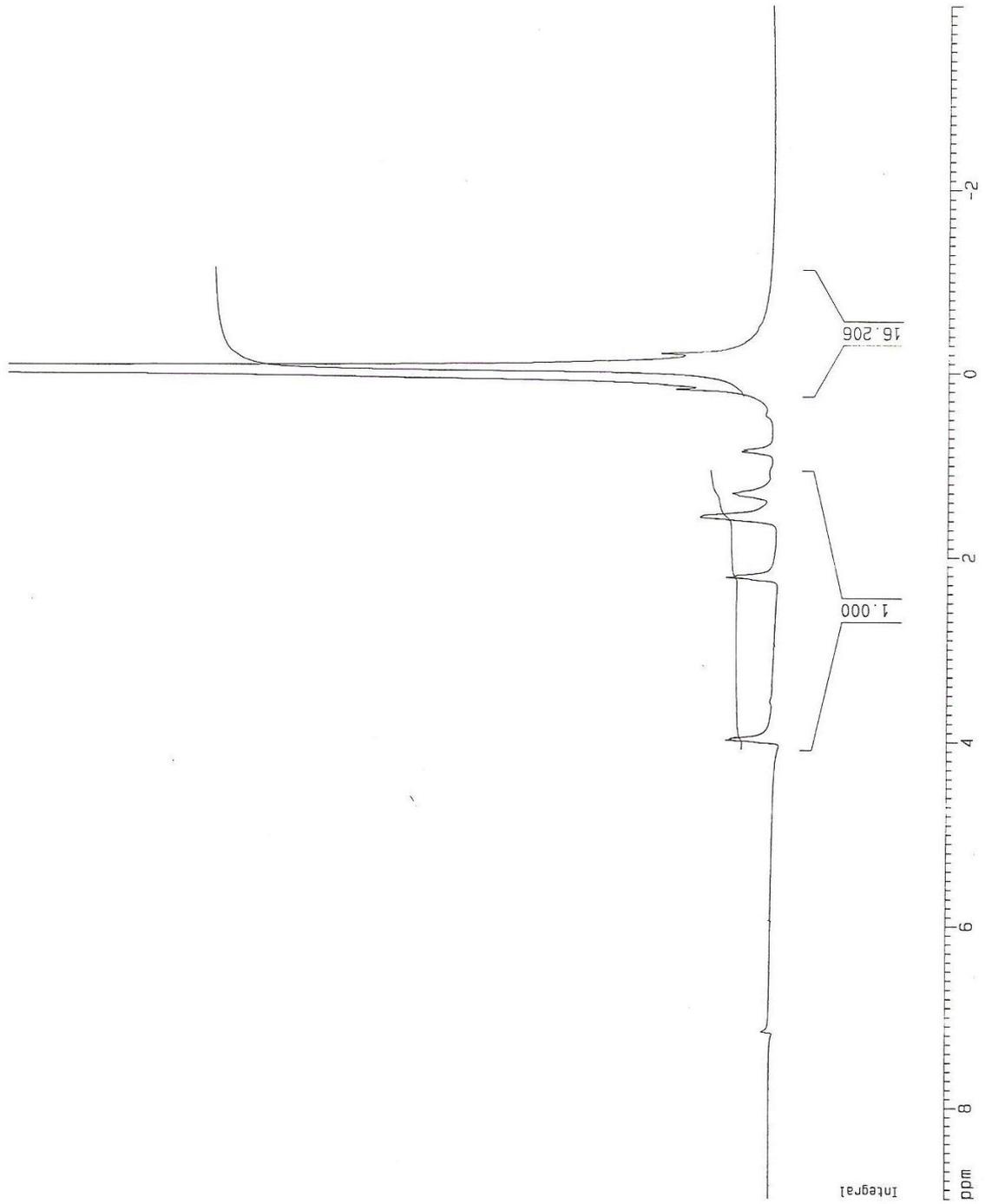


Figura A.3.14 Espectro ¹H-NMR del copolímero SCL I

Poli(dimetilsiloxano– *b*-ε-caprolactona) (SCL2)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero SCL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.16

Para el bloque de PDMS

$$6 X = 1,13$$

$$X = 0,19$$

Fracción Molar

$$x_{PS} = \frac{0,19}{0,19+0,10} = 0,65$$

Para el bloque de PCL

$$10 y = 1,00$$

$$y = 0,10$$

Fracción Molar

$$x_{PCL} = \frac{0,10}{0,1+0,19} = 0,35$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de dimetilsiloxano (74 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PDMS} = \frac{0,65 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,65 \times 104 + 0,35 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,55$$

Fracción en masa

$$w_{PCL} = \frac{0,35 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,35 \times 114 + 0,65 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,45$$

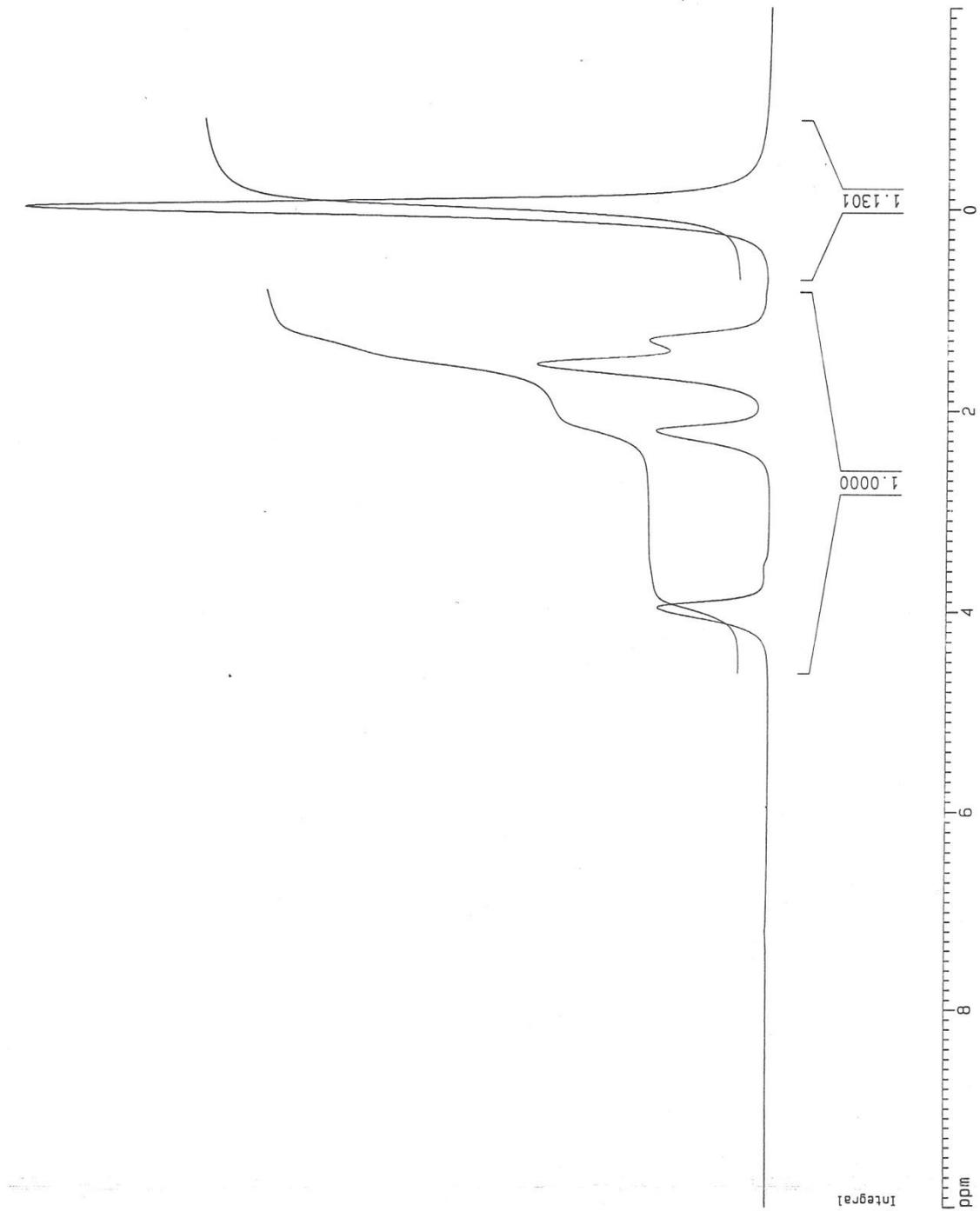


Figura A.3.15 Espectro ¹H- NMR del copolímero SCL2

Poli(dimetilsiloxano-*b*- ϵ -caprolactona) (SCL3)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero SCL1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.167

Para el bloque de PDMS

$$8,9\text{mm} \rightarrow 84,58$$

$$2,2\text{mm} \rightarrow X=20,91$$

$$6 X = 20,91$$

$$X = 3,49$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PS}} = \frac{3,49}{3,49+7,91} = 0,30$$

Para el bloque de PCL

$$8,9\text{mm} \rightarrow 84,58$$

$$6,7\text{mm} \rightarrow y_1=63,67$$

$$y = (y_1+y_2)$$

$$10y = (63,67+15,42)$$

$$y = 7,91$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PCL}} = \frac{7,91}{7,91+3,49} = 0,70$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de dimetilsiloxano (74 g/mol) y el de caprolactona (114 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como

Fracción en masa

$$w_{\text{PDMS}} = \frac{0,30 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,30 \times 104 + 0,7 \times 114) \text{ g/mol}} = 0,22$$

Fracción en masa

$$w_{\text{PCL}} = \frac{0,70 \times 114 \text{ g/mol}}{(0,70 \times 114 + 0,30 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,78$$

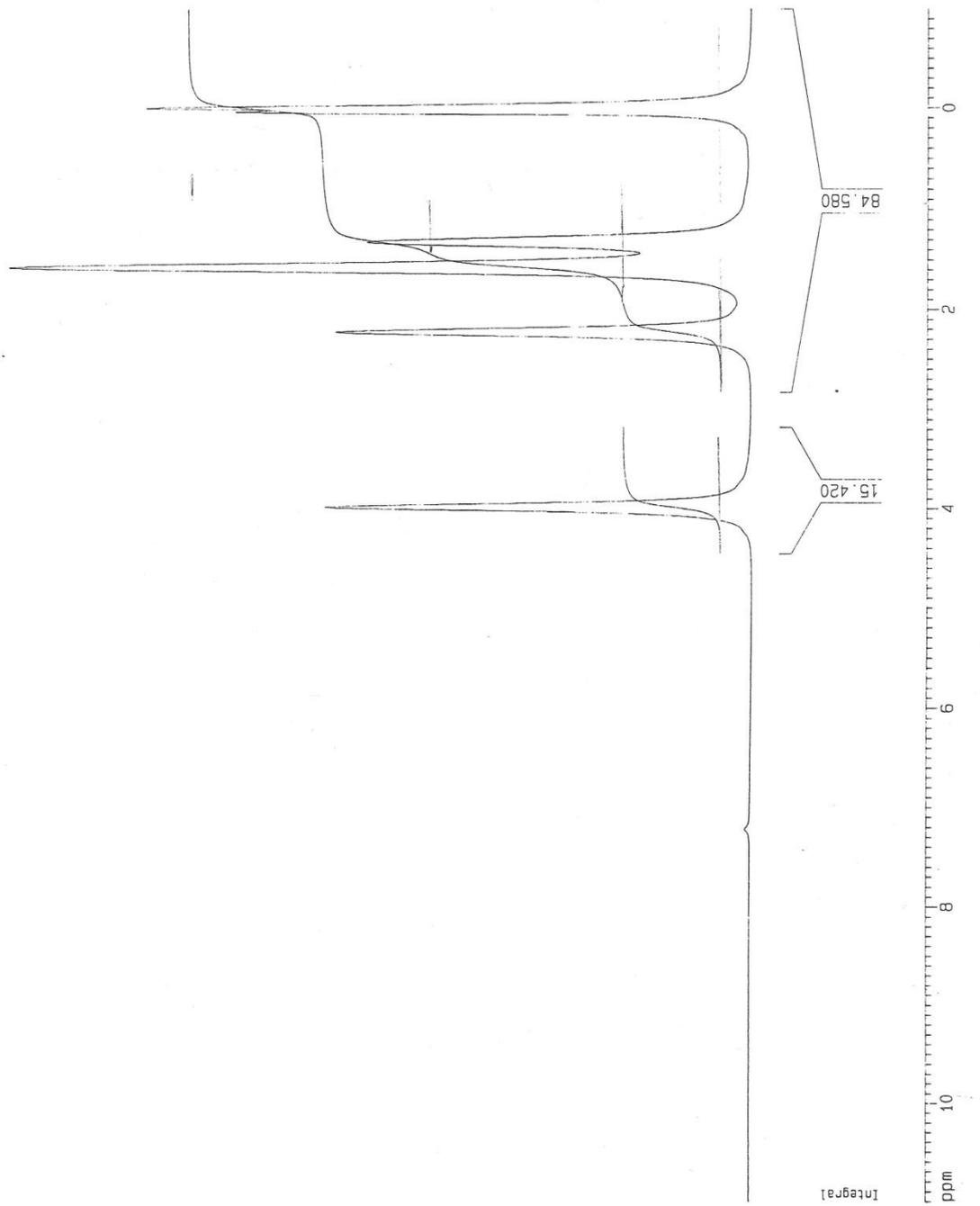


Figura A.3.16 Espectro ¹H-NMR del copolímero SCL3

Poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano) (BS1)

Las fracciones molares y en masa experimentales de los copolímeros sintetizados, se calcularon a partir de los espectros obtenidos por resonancia magnética nuclear de protón ¹H-RMN considerando para el cálculo las áreas integradas de los hidrógenos correspondientes a los dobles enlace del bloque de butadieno, y metílicos unidos al silicio en el bloque de dimetilsiloxano, Figura A.3.17

Para el bloque de PB

$$x+y = \frac{A_2 - A_1}{2} = \frac{60,93 - 29,81}{2} = 15,56$$

$$w = \frac{8,61}{6} = 1,43$$

Fracción Molar

$$x_{PB} = \frac{15,56}{1,43 + 15,56} = 0,92$$

Para el bloque de PDMS

Fracción Molar

$$x_{PDMS} = \frac{1,43}{1,43 + 15,56} = 0,08$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de dimetilsiloxano (74 g/mol) y el de butadieno (54 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PB} = \frac{0,92 \times 54 \text{ g/mol}}{(0,92 \times 54 + 0,08 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,89$$

Fracción en masa

$$w_{DMS} = \frac{0,08 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,08 \times 74 + 0,92 \times 54) \text{ g/mol}} = 0,11$$

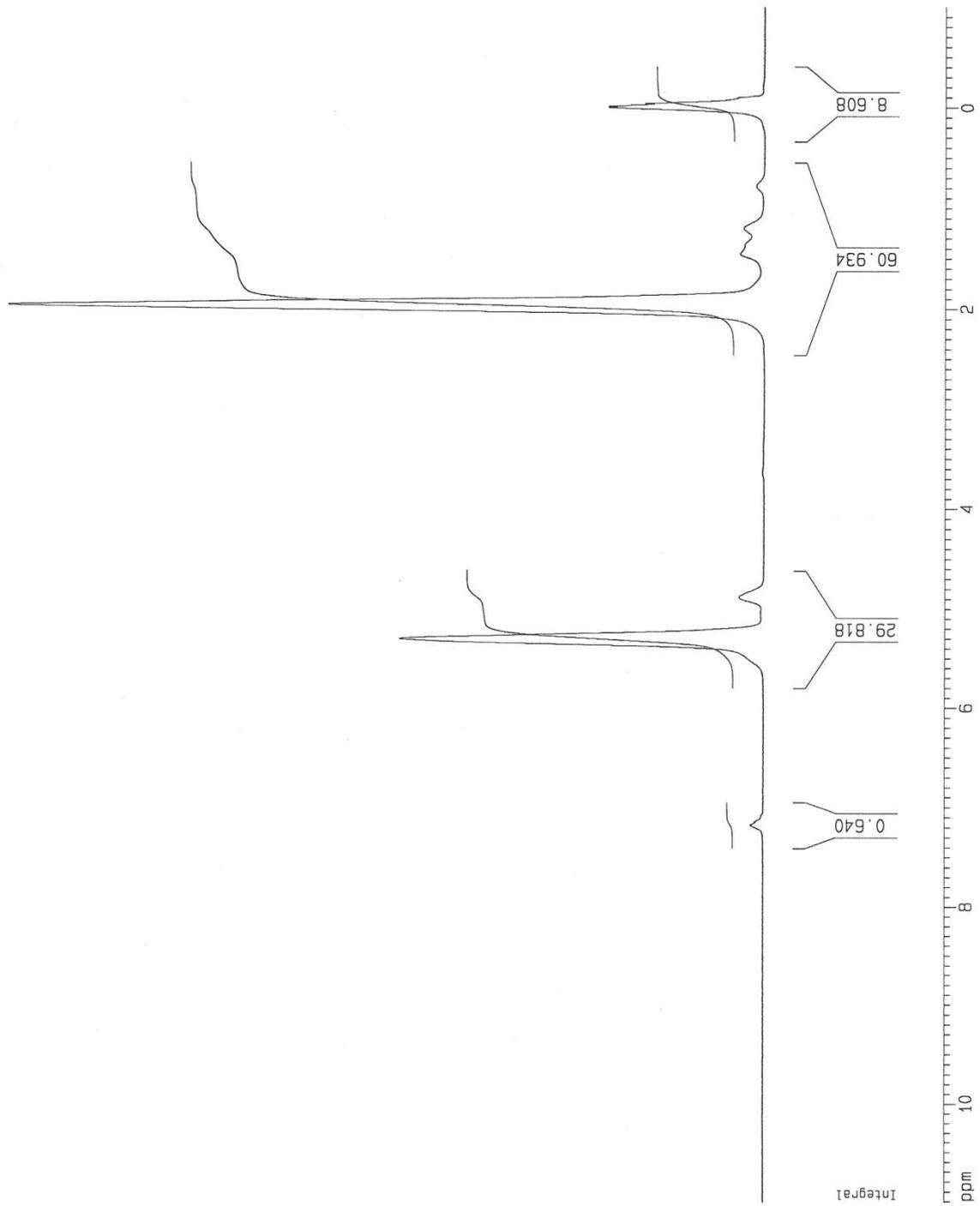


Figura A.3.17 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero BS1

Poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano) (BS2)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero BS1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.18

Para el bloque de PB

$$14\text{mm} \rightarrow 28,40$$

$$3\text{mm} \rightarrow x = 1,94$$

$$x = \frac{1,94}{2} = 0,97$$

$$y = \frac{28,40 - (3 \times 0,97)}{2} = 12,75$$

$$w = \frac{13,63}{6} = 2,27$$

Fracción Molar

$$x_{\text{PB}} = \frac{12,75}{12,75 + 2,27} = 0,84$$

Para el bloque de PDMS

Fracción Molar

$$x_{\text{PDMS}} = \frac{2,271}{2,27 + 12,75} = 0,16$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de dimetilsiloxano (74 g/mol) y el de butadieno (54 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{\text{PB}} = \frac{0,84 \times 54 \text{ g/mol}}{(0,84 \times 54 + 0,16 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,80$$

Fracción en masa

$$w_{\text{PDMS}} = \frac{0,16 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,16 \times 74 + 0,84 \times 54) \text{ g/mol}} = 0,20$$

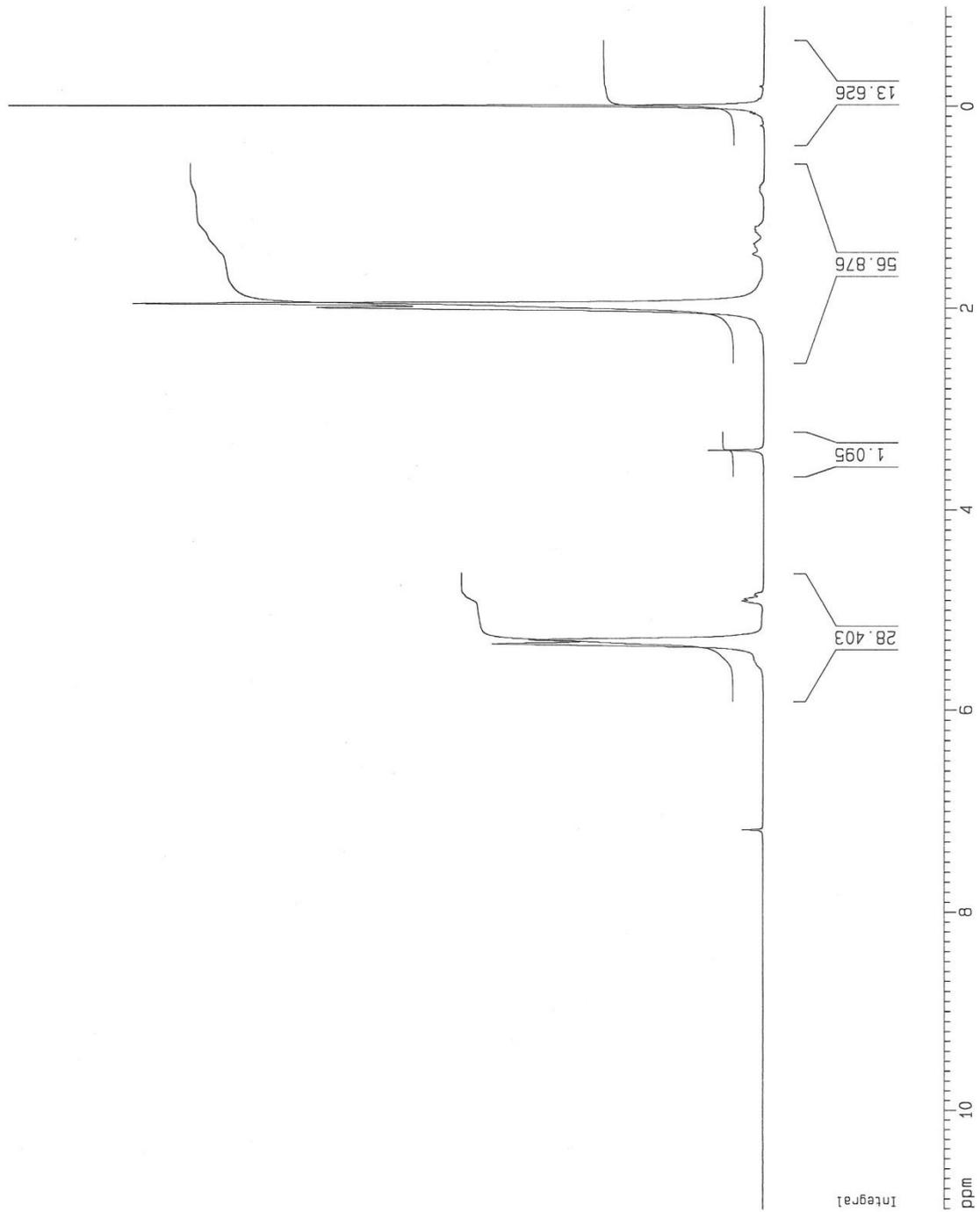


Figura A.3.18 Espectro ¹H-NMR del copolímero BS2

Poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano) (BS3)

Aplicando el criterio anterior, se calculó la fracción molar y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.19

Para el bloque de PB

$$x+y = \frac{A_2 - A_1}{2} = \frac{38,26 - 19,04}{2} = 9,61$$

$$w = \frac{42,70}{6} = 7,12$$

Fracción Molar

$$x_{PB} = \frac{9,61}{7,12 + 9,61} = 0,57$$

Para el bloque de PDMS

Fracción Molar

$$x_{PDMS} = \frac{7,12}{7,12 + 9,61} = 0,42$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de dimetilsiloxano (74 g/mol) y el de butadieno (54 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PB} = \frac{0,57 \times 54 \text{ g/mol}}{(0,57 \times 54 + 0,42 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,50$$

Fracción en masa

$$w_{DMS} = \frac{0,42 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,42 \times 74 + 0,57 \times 54) \text{ g/mol}} = 0,50$$

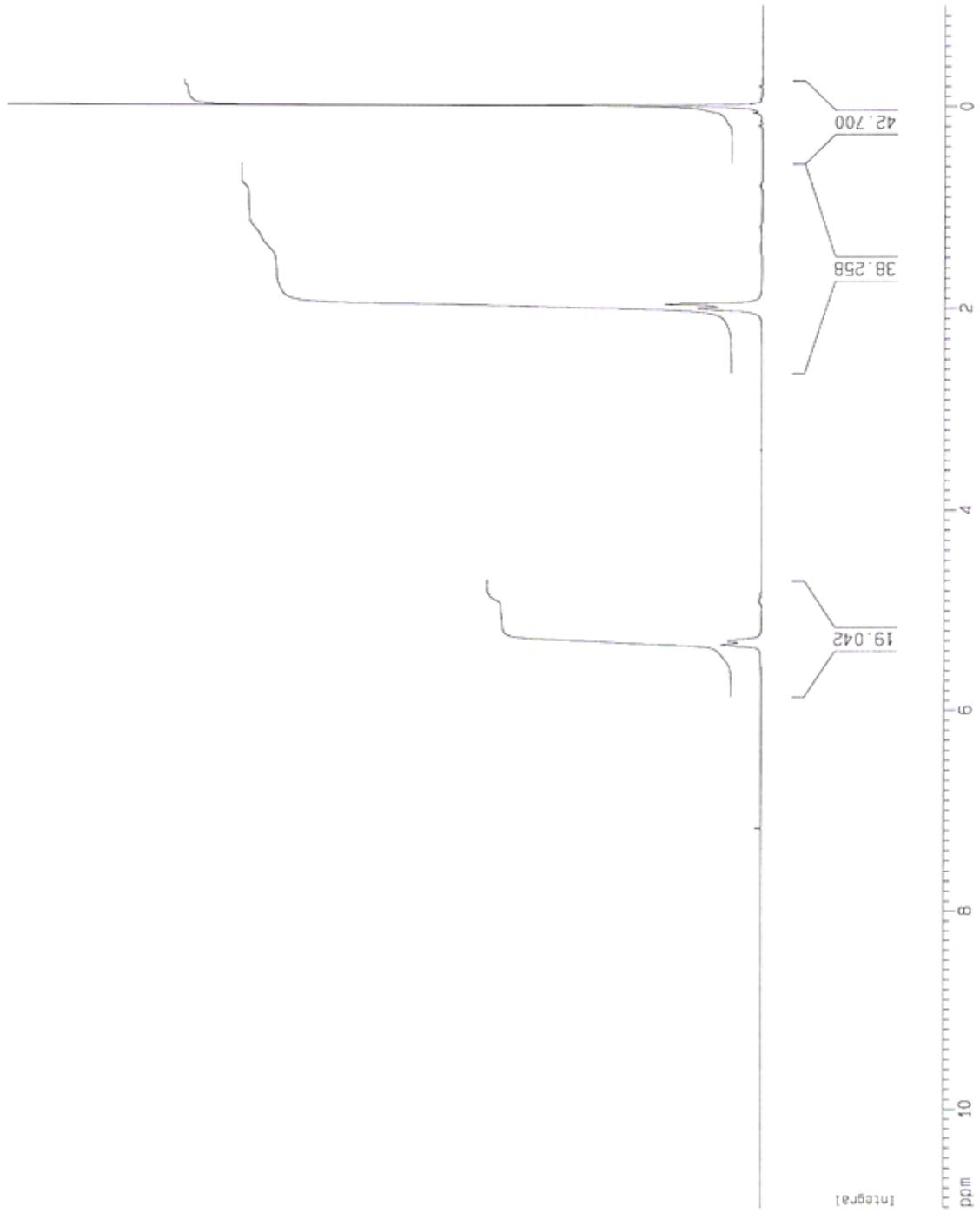


Figura A.3.19 Espectro $^1\text{H-NMR}$ del copolímero BS3

Poli(butadieno-*b*-dimetilsiloxano) (BS4)

Aplicando el mismo criterio detallado en el cálculo del copolímero BS1, se determinaron las fracciones molares y en masa para el copolímero mostrado en la Figura A.3.20

Para el bloque de PB

$$2(x + y) + 3z = 10,97$$

$$4(x + y) + 3z = 26,21$$

$$(x + y) = 7,76$$

$$z = 1,61$$

Fracción Molar

$$x_{PB} = \frac{7,76}{9,95+7,76} = 0,44$$

Para el bloque de PDMS

Fracción Molar

$$x_{PDMS} = \frac{9,95}{7,76+9,95} = 0,36$$

Teniendo en cuenta las fracciones molares, el mol de dimetilsiloxano (74 g/mol) y el de butadieno (54 g/mol), la fracción en masa de cada bloque en el copolímero puede calcularse como:

Fracción en masa

$$w_{PB} = \frac{0,36 \times 54 \text{ g/mol}}{(0,438 \times 74 + 0,36 \times 54) \text{ g/mol}} = 0,36$$

Fracción en masa

$$w_{PDMS} = \frac{0,438 \times 74 \text{ g/mol}}{(0,36 \times 54 + 0,438 \times 74) \text{ g/mol}} = 0,64$$

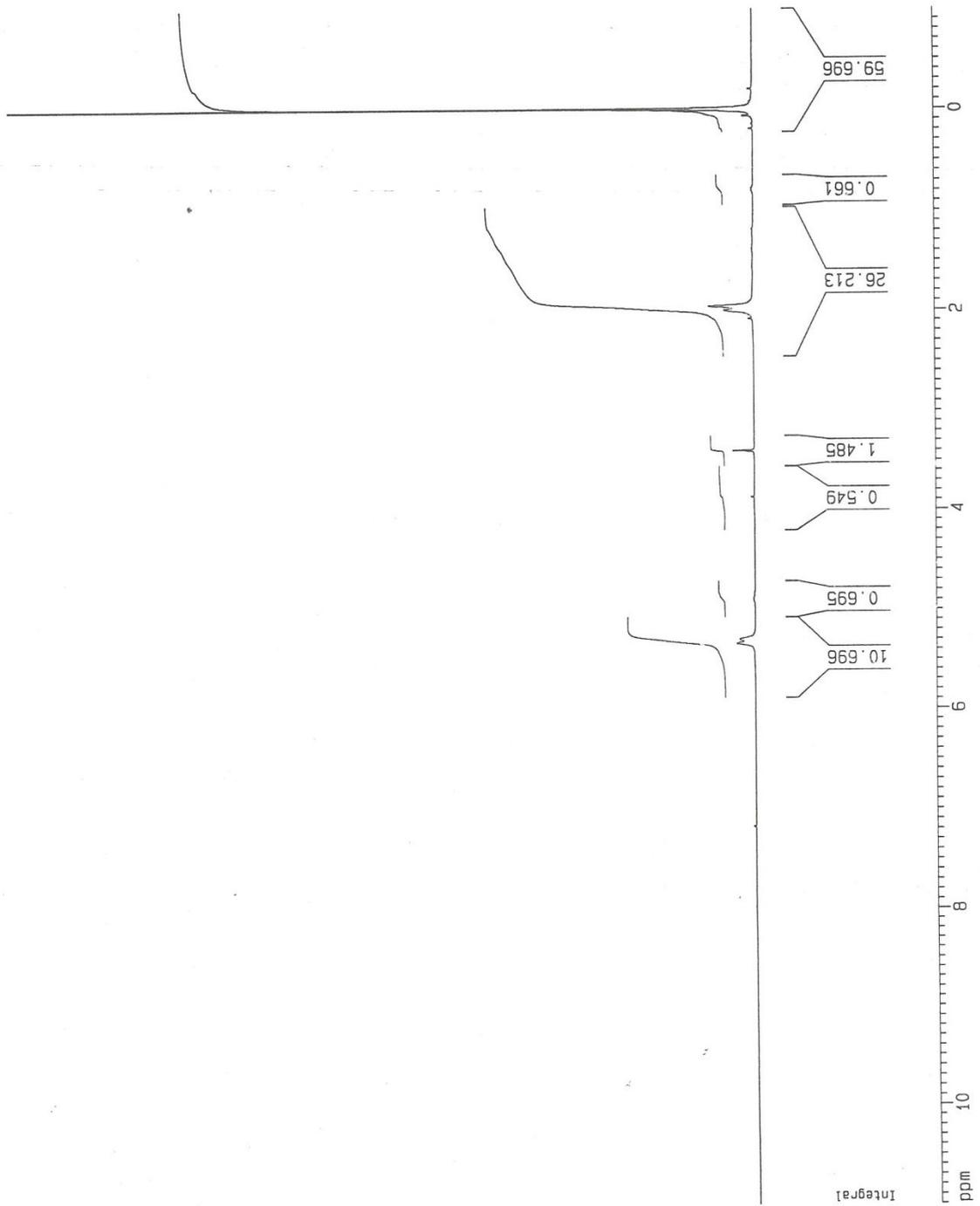


Figura A.3.20 Espectro ¹H-NMR del copolímero BS4