



VII Encuentro Argentino de Materia Blanda

Modelado de la cinética de copolimerización catiónica de monómeros siloxano terminados en grupos epoxi

Scanone Ana C., Soulé Ezequiel R., Hoppe Cristina E., Schroeder Walter F.

División Polímeros Nanoestructurados, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Universidad Nacional de Mar del Plata - CONICET, Av. Colón 10850 (7600), Mar del Plata, Argentina.
anacoralscanone@gmail.com

La copolimerización de diferentes monómeros ha sido propuesta como una estrategia simple y eficiente, para la generación de matrices poliméricas con una amplia gama de propiedades y aplicaciones¹. Las propiedades del copolímero resultante dependen no sólo de las unidades monoméricas que lo componen, sino también de la forma en que dichas unidades se distribuyen o suceden a lo largo de la estructura. Por lo tanto, una comprensión detallada de la cinética de copolimerización resulta fundamental para predecir cómo las diferentes variables involucradas en el proceso impactan sobre la estructura y propiedades del polímero formado. El objetivo de este trabajo, es proponer un modelo cinético que sea capaz de predecir el comportamiento de copolimerización de dos monómeros basados en siloxano: poli(dimetilsiloxano) diglicidil éter (PDMS-DGE) y bis[2-(3,4-epoxiciclohexil)etil]-tetrametilsiloxano (ECE-TMS). Estos monómeros conducen a redes poliméricas con propiedades muy variadas, dependiendo de la formulación inicial. La reacción tiene lugar mediante un mecanismo de copolimerización catiónica fotoiniciada con luz visible, a temperatura ambiente. El comportamiento cinético de ambos monómeros fue estudiado mediante espectroscopía infrarroja, en una publicación previa². Para mezclas ECE-TMS/PDMS-DGE = 65:35, 75:25 y 85:15, se encontró que, durante los primeros estadios de la reacción, las unidades ECE-TMS se incorporan a la red en una mayor proporción que las unidades PDMS-DGE, lo que puede atribuirse a la mayor reactividad de los grupos epoxi cicloalifáticos. En las últimas etapas de la reacción, cuando los monómeros ECE-TMS se agotan de la mezcla de alimentación, sólo se incorporan a la red unidades PDMS-DGE. Para representar este comportamiento, se propuso un modelo cinético basado en un esquema mecanístico, que comprende las etapas de foto-iniciación, propagación controlada por la unidad terminal de las cadenas activas, y terminación por recombinación. Los efectos difusionales en el medio de reacción fueron tenidos en cuenta utilizando la ecuación de Rabinowitch para representar las constantes cinéticas con restricción difusional. En el contexto de esta ecuación, la constante química fue expresada mediante una ecuación de Arrhenius, mientras que la constante de difusión fue planteada en términos de la teoría de volumen libre. A partir de un análisis paramétrico, se pudo observar que, en principio, sería posible ajustar una gran variedad de comportamientos cinéticos. Sin embargo, el modelo no logra reproducir satisfactoriamente el comportamiento cinético de las mezclas, en todo el rango de composición estudiado. Actualmente, se están analizando diferentes alternativas para mejorar este modelo.

1. Rey, L., Galy, J., Sautereau, H. *Macromolecules*, **2000**, 33, 6780-6786.

2. Scanone, A.C., Casado, U., Schroeder, W.F., Hoppe, C.E. *European Polymer Journal*, **2020**, 134, 109841.