

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO

Informe Científico

Código de finalización: 71878df170

PERÍODO

Desde: 2017 *Hasta:* 2018

1. DATOS PERSONALES.

Apellido/s: Ressia

Nombre/s: Jorge Aníbal

Correo electrónico:

Celular area: *Celular número:*

2. TEMA DE INVESTIGACIÓN.

Síntesis, modificación y caracterización de materiales poliméricos de interés tecnológico y biotecnológico

Palabras Claves

Palabra 1: Polímeros *Palabra 2:* Caracterización *Palabra 3:* Reología

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA.

Ingreso

Categoría: Investigador Asistente *Fecha:* 13/07/2006

Actual

Categoría: Investigador Adjunto *Fecha:* 26/06/2013

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA.

Planta Piloto de Ingeniería Química (Plapiqui)

5. DIRECTOR DE TRABAJOS

Apellido/s:

Nombre/s:

Título Universitario Superior:

Firma del Director

Firma del Investigador

6. EXPOSICIÓN SINTÉTICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERÍODO.

◦ *Descripción para el repositorio institucional:*

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

Descripción para el repositorio institucional:

I) Preparación y caracterización de membranas nanoporosas: Los copolímeros en bloque tienen la capacidad de auto-organizarse en microdominios de escala nanométrica, generando estructuras altamente ordenadas. Se exploran estrategias para controlar el ordenamiento de largo alcance en films delgados de copolímeros bloque con potenciales aplicaciones como membranas de separación a escala nanométrica.

II) Modificación de polímeros y copolímeros: Se investigan distintos aspectos de los procesos de modificación y mezclas de polímeros y copolímeros usando peróxidos orgánicos, irradiación de electrones de alta energía o diferentes compatibilizantes.

III) Preparación y caracterización de materiales de interés biotecnológico: Se analizan diferentes biomateriales, principalmente centrados en el estudio de sistemas de liberación controlada de drogas.

IV) Estudio del efecto de agentes degradantes en polímeros comerciales: Los aditivos prodegradantes aparecen como una posible solución a la baja degradabilidad de las poliolefinas, atacando las cadenas poliméricas y degradándolas a un tamaño que, eventualmente, permita la fagocitosis por microorganismos.

Exposición sintética de la labor desarrollada en el período:

El trabajo desarrollado durante el período que abarca el presente informe puede resumirse en los siguientes temas:

- Caracterización de matrices hidrofílicas polielectrolito-fármaco: Se finalizaron los estudios de sistemas de liberación modificada de drogas, constituidos por una matriz de Carbomer y el fármaco Ciprofloxacino (CB-Cip) conteniendo distintas proporciones de sodio, como parte de una tesis de Maestría en Materiales (Mirta Liliana Chanampa, Lic. en Farmacia). Los complejos fueron caracterizados reológicamente en un reómetro AR-G2 de TA Instruments y las características reológicas de las muestras fueron comparadas con estudios de liberación de la droga en ambientes que simulan diferentes partes del cuerpo humano. Se realizaron estudios estadísticos que permitieron encontrar una relación entre las propiedades reológicas medidas de cada material con su cinética de liberación de la droga.

- Preparación y caracterización de polietilenos oxo-degradables: En este trabajo se analiza la capacidad para el reciclaje y el grado y tipo de degradabilidad que los aditivos oxodegradantes (AOx) inducen sobre el polietileno (PE) y polipropileno (PP). Se prepararon diferentes mezclas de polietilenos de alta (HDPE) y baja densidad (LDPE) y PP con concentraciones variables de un AOx. Posteriormente, se prepararon y caracterizaron films de las diferentes muestras que fueron llevados a exposición solar y al medio ambiente en un sitio en el que recibieran una radiación UV abundante. También fueron expuestos a radiación UV controlada en una cámara diseñada para tal fin. Se realizó la caracterización molecular, por medio de Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), y reológica, en un reómetro rotacional, en virtud de observar la degradación de

las diferentes muestras según la concentración del agente degradante, el procesamiento del material y la exposición a radiación UV.

- Preparación y caracterización de membranas nanoporosas: Los copolímeros en bloque tienen la capacidad de auto-organizarse en microdominios de escala nanométrica, generando estructuras altamente ordenadas. Se exploraron estrategias para controlar el ordenamiento de largo alcance en films delgados de copolímeros bloque de poliestireno-polimetilmetacrilato (PS-b-PMMA) con potenciales aplicaciones como membranas de separación a escala nanométrica. Los copolímeros fueron sintetizados y caracterizados química y térmicamente, mediante Cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), Resonancia Magnética Nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$), Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Se prepararon películas de los copolímeros sobre sustratos de silicio y se aplicó una película de un copolímero al azar de PS-r-PMMA para orientar los dominios de PMMA en forma perpendicular con respecto a la matriz de PS. Posteriormente, se degradó el bloque de PMMA, mediante radiación UV, de manera de obtener una membrana nanoporosa. Estas membranas se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Este trabajo formó parte de la Tesis de Doctorado de la Ing. Viviana Hanazumi, de quien fui director adjunto.

- Caracterización de polietilenos de ultra alto peso molecular: El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) es un termoplástico que tiene cadenas extremadamente largas, lo que permite transferir cargas de manera más eficaz mediante el fortalecimiento de las interacciones intermoleculares. Esto resulta en un material altamente resistente a los productos químicos corrosivos, excepto ácidos oxidantes; tiene muy baja absorción de humedad y un muy bajo coeficiente de fricción; es auto-lubricante; y es altamente resistente a la abrasión. En este trabajo, se estudiaron diferentes muestras preparadas en la Universidad Técnica de Lisboa, Portugal, en el grupo de trabajo de la Dra. María Rosario Ribeiro. Se realizó la caracterización reológica (reómetro AR/G2 de TA Instruments) y molecular, mediante Cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC), de todas las muestras sintetizadas.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERÍODO.

I. *Publicaciones:*

1. "UHMWPE/HDPE in-reactor blends, prepared by in situ polymerization: Synthetic aspects and characterization", A. E. Ferreira, M. L. Cerrada, E. Pérez, V. Lorenzo, E. M. Vallés, J. A. Ressia, H. Cramail, J. P. Lourenço and M. R. Ribeiro.

eXPRESS Polymer Letters, ISSN 1788-618X, Vol. 11(5), p. 344-361 (2017).

Abstract: This work covers the synthesis of in-reactor UHMWPE/HDPE blends by in situ polymerization in a single reactor, through dual catalyst immobilization. These blends are synthesized combining two different catalysts (one for each targeted molar mass) co-immobilized in SBA-15. First, it is investigated the ethylene polymerization behavior, under different polymerization conditions, of the co-immobilized catalysts on mesoporous SBA-15. Then, studies on the thermal and mechanical characteristics of the produced in-reactor blends are presented and their performance are compared and discussed in a comprehensive way. Moreover, the effect of different filler contents on the properties exhibited by the resulting materials is investigated.

Keywords: Polymer composites, in-reactor blends, UHMWPE

Grado de participación: Mi participación en este trabajo consistió en la preparación de algunas de las muestras y su posterior análisis en un cromatógrafo de exclusión de tamaños para para la caracterización molecular de los polietilenos de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y sus mezclas con polietilenos de alta densidad (HDPE). También realicé la caracterización reológica, en un reómetro rotacional de TA Instruments, de todas las muestras analizadas. Finalmente, tuve activa coparticipación en el análisis y evaluación de resultados y escritura del trabajo.

2. "Rheological analysis of irradiated crosslinkable and scissionable polymers used for medical devices under different radiation conditions", A. J. Satti, J. A. Ressia, M. L. Cerrada, N. A. Andreucetti and E. M. Vallés.

Radiation Physics and Chemistry, ISSN 0969-806X, Vol. 144, p. 298-303 (2018).

Abstract: The effects of different types of radiation, gamma rays and electron beams, under different atmospheres on different synthetic polymers were followed by the changes in their viscoelastic behavior. Taking into account the two main radioinduced reactions, crosslinking and scission of polymer chains, liquid polydimethylsiloxane was used as example of crosslinkable polymer and semi crystalline polypropylene as example of scissionable polymer. Propylene - 1-hexene copolymers were also compared, where the effects of both reactions were clearly noticed. For these analysis, samples of the mentioned polymers were subjected to ⁶⁰Co gamma irradiation in air and under vacuum, and also to electron beam radiolysis, with comparable doses. Sinusoidal dynamic oscillation experiments showed a significant increase in branching and crosslinking reactions when irradiated in vacuum, while scission was obtained for the different polymers when irradiated in air with gamma irradiation or electron beams.

Keywords: Rheology, Gamma irradiation, Electron beam, Vacuum, Polydimethylsiloxane, Metallocenic polypropylenes

Grado de participación: Mi participación en este trabajo consistió en la caracterización molecular, mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), y reológica, en un reómetro rotacional, de algunas de las muestras analizadas. También participé en el análisis de resultados y escritura

del trabajo.

3. "Effect of Mesoporous SBA-15 Silica on the Thermal Stability of isotactic Polypropylene based Nanocomposites prepared by Melt Extrusion", R. Barranco-García, M. L. Cerrada, J. A. Ressia, E. M. Vallés, A. García-Peñas, E. Pérez, J. M. Gómez-Elvira.

Polymer Degradation and Stability, ISSN 0141-3910, Vol. 154, p. 211-221 (2018).

Abstract: The influence of mesoporous SBA-15 on the thermal stability of nanocomposites with isotactic polypropylene has been evaluated in detail, both under inert and air conditions, by performing dynamic weight loss measurements and by tracking the evolution of degradation species in materials prepared by melt extrusion. A superior thermal stability has been found in the composites, both under nitrogen and air, compared with that observed in the pristine PP. An almost identical effect has been found under those two atmospheres, in spite that the mechanisms involved in both of them are completely different. The rheological characteristics of these materials turn out the driving aspect in the observed thermal behaviour, prevailing on other specific detrimental parameters.

Keywords: Polypropylene, Mesoporous SBA-15 particles, TGA, Thermal stability

Grado de participación: Mi participación en este trabajo consistió en la dirección de la Ing. Rosa Barranco García, estudiante de posgrado del Departamento de Química-Física, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid. En forma conjunta con la Ing. Barranco, hemos preparado las muestras y realizado los ensayos reológicos de las mismas, en un reómetro rotacional. También caractericé por cromatografía por exclusión de tamaño varias de las muestras estudiadas. Finalmente, participé en el análisis de resultados y escritura del trabajo final.

4. "Metalloccenic polyolefin composites with siloxane polymer additives", A. J. Satti, J. A. Ressia, E. Molinari, A. E. Ciolino and E. M. Vallés.

Radiation Physics and Chemistry, ISSN 0969-806X, Vol. 151, p. 205-210 (2018).

Abstract: Blends and composites were obtained by mixing commercial metalloccenic linear low density polyethylene (LLDPE) and isotactic polypropylene, with different molecular weight polydimethylsiloxanes (PDMS), including a vinyl ended PDMS. Gamma ray irradiation at different atmospheres was also applied in order to enhance blending by grafting and crosslinking of the radioinduced radicals. Dynamic rheological behavior results suggested that blending increased the viscoelasticity of the blends. Improvement and changes in the abrasive wear behavior was also followed, along with structural properties.

Keywords: Metalloccenic, LLDPE, Isotactic polypropylene, PDMS, Composites, Rheology, Tribology, Wear, Gamma radiation

Grado de participación: Mi participación en este trabajo consistió en la caracterización molecular las muestras analizadas, mediante cromatografía por exclusión de tamaños (SEC). También realicé la caracterización reológica de algunas de ellas, en un reómetro rotacional, y participé en el análisis de resultados y escritura del trabajo.

5. "Electromagnetic Interference Shielding Response and Rheological Behavior of Lightweight Nanocomposites based on isotactic Polypropylene and Al Nanoparticles", E. Blázquez-Blázquez, J. Arranz-Andrés, J. A. Ressia, E. M. Vallés, P. Marín, A. M. Aragón, E. Pérez and M. L. Cerrada.

Polymer Testing, ISSN 0142-9418, Vol. 72, p.263-270 (2018).

Abstract: Nanocomposites based on isotactic polypropylene (iPP) and different content of Al nanoparticles have been prepared in order to gain knowledge of their electromagnetic interference (EMI) shielding capability. This potential has been analyzed from attenuation upon reflection measurements at microwave frequency range. Moreover, shielding characteristics have been checked by Attenuated Total Reflectance (ATR) and correlated to the ones achieved by X-ray diffraction with synchrotron radiation. Very promising results have been obtained, with an excellent balance between shielding efficiency and sample weight. Hence, these materials are potentially good alternatives to replace metals for this application, avoiding electromagnetic environmental pollution. The effect of incorporation of Al nanoparticles on the iPP processing properties has been additionally evaluated by a rheological study at a very broad frequency range.

Keywords: Attenuation upon reflection measurements, Electromagnetic interference shielding, Composite materials, Storage shear modulus, Melt viscosity

Grado de participación: Mi participación en este trabajo consistió en la dirección del Ing. Enrique Blázquez, del Departamento de Química-Física, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid. Realicé los ensayos reológicos de las muestras de nanocompuestos de polipropileno-aluminio analizadas, en un reómetro rotacional. También caractericé por cromatografía por exclusión de tamaño varias de las muestras estudiadas. Finalmente, participé en el análisis de resultados y escritura del trabajo final.

II. Trabajos en prensa y/o aceptados para su publicación:

III. Trabajos enviados y aun no aceptados para su publicación:

1. "Prodegradant Additives Effect onto Commercial Polyolefins", Y. V. Vázquez, J. A. Ressia, M. L. Cerrada, S. E. Barbosa and E. M. Vallés.

Enviado para su publicación en Journal of Polymers and the Environment

Abstract: Prodegradants additives (PDA) came up in the last few decades as a possible solution to the low degradability of materials used in plastic films, such a polyethylene or polypropylene. These additives contain a catalyst that, theoretically, became active by UV rays even in composting conditions. They attack inert polyolefins chains cutting and degrading them to a degree that eventually may allow phagocytosis by microorganisms. Also, taking into account that the PDA are added in very low quantities, main additives suppliers affirm that a priori they do not alter neither mechanical properties nor the recyclability of the polymer. However, results seem to demonstrate that chain scission of the polyolefins additivated with PDA is not being improved to an extent that would allow biodegradation. Also, it is presumed that these additives affect plastic recycling capability. In order to answer some of these queries, this work comprehend a systematic study to analyze the PDA effectiveness regarding commercial polyolefins. Different degradability analysis of additivated LDPE, HDPE and PP are performed comparing changes on the molecular weights, rheological and mechanical properties between the base polyolefins with the corresponding "blends" with different concentrations of PDA (1 wt% and 2 wt%).

IV. Trabajos terminados y aun no enviados para su publicación:

V. Comunicaciones:

1. "Lightweight Nanocomposites based on iPP and Al Nanoparticles: Shielding Response to Electromagnetic Interference (EMI) and Rheological Behavior", E. Blázquez-Blázquez, J. Arranz-Andrés, J. A. Ressoa, E. M. Vallés, P. Marín, A. M. Aragón, E. Pérez, M. L. Cerrada.

5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, HYMA 2017. Lisboa, Portugal. 6 al 10 de Marzo de 2017.

2. "Síntesis y Caracterización de Copolímeros Bloque de PS-b-PMMA para el Desarrollo de Membranas Nanoporosas", Viviana Hanazumi, Jorge A. Ressoa, Andrés E. Ciolino y Enrique M. Vallés.

XII Simposio Argentino de Polímeros, SAP 2017. p 144. Los Cocos, Córdoba. 18 al 20 de Octubre de 2017.

3. "Caracterización Reológica y Apantallamiento Electromagnético en Nanocompuestos de Polipropileno y Nanopartículas de Aluminio", Enrique Blázquez-Blázquez, Javier Arranz-Andrés, Jorge A. Ressoa, Enrique M. Vallés, Pilar Marín, Ana M. Aragón, Ernesto Pérez y María L. Cerrada.

XII Simposio Argentino de Polímeros, SAP 2017. p 159. Los Cocos, Córdoba. 18 al 20 de Octubre de 2017.

4. "LLDPE Composites with Siloxane Polymer Additives", A. J. Satti, E. Molinari, J. A. Ressoa, E. M. Vallés.

VII International Conference on Science and Technology of Composite Material, COMAT 2018. Bahía Blanca. 25 al 27 de Abril de 2018.

5. "Rheological analysis of irradiated crosslinkable and scissionable polymers under different conditions", A. J. Satti, J. A. Ressoa, M. L. Cerrada, N. A. Andreucetti, E. M. Vallés.

XVI Latin-American Polymer Symposium (SLAP 2018), XIV Iberoamerican Polymer Congress (CIP 2018). Mar del Plata. 6 al 9 de Noviembre de 2018.

VI. Informes y memorias técnicas.

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

I. Desarrollos tecnológicos:

II. Patentes o equivalentes:

III. Proyectos potencialmente transferibles, no concluidos y que estan en desarrollo:

IV. Otras actividades tecnológicas cuyos resultados no sean publicables:

V. Referencias:

9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN

I. Docencia:

El contenido de Docencia se encuentra depositado en el repositorio institucional CIC-Digital: No

II. Divulgación:

El contenido de Divulgación se encuentra depositado en el repositorio institucional CIC-Digital: No

11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES.

He realizado trabajos de tutoría sobre becarios y profesionales de diferentes instituciones:

- Mirta Liliana Chanampa, Lic. en Farmacia, Tesis de Maestría en Materiales, UNS-UNC. Tema: "Determinación de propiedades reológicas de matrices hidrofílicas polielectrolito-fármaco y su vinculación con la cinética de liberación de fármacos". Período: años 2017 y 2018.
- Yamila Vázquez, Plapiqui - Departamento de Ingeniería Química, UNS. Tema: "Preparación y caracterización de polietilenos oxo-degradantes". Período: años 2017 y 2018.
- Rosa Barranco García, estudiante de posgrado del Departamento de Química-Física, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid. Tema: "Caracterización Reológica de Polipropilenos Isotácticos Cargados". Período: año 2017.

12. DIRECCION DE TESIS.

Director Adjunto de Tesis de la Ing. Vivina Hanazumi. Becaria de Doctorado, Conicet. Tema de Tesis: "Desarrollo de patrones periódicos en la nano-escala mediante multicapas poliméricas". Directores: Enrique M. Vallés y Jorge A. Ressia. Desde: 1° de Abril de 2012. Tesis defendida el 27 de Marzo de 2017.

13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS.

- III Workshop de Polímeros Biodegradables y Biocompuestos, BioPOLI 2018. Bahía Blanca. 23 al 25 de Abril de 2018. Asistente.
- VII International Conference on Science and Technology of Composite Material, COMAT 2018. Bahía Blanca. 25 al 27 de Abril de 2018. Trabajo presentado: "LLDPE Composites with Siloxane Polymer Additives", A. J. Satti, E. Molinari, J. A. Ressia, E. M. Vallés.

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC.

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO.

- Subsidio Institucional a Investigadores CIC (Res. N° 602/16). Monto otorgado: \$ 16000.
- Subsidio Institucional a Investigadores CIC (Res. N° 195/17). Monto otorgado: \$ 16000.

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO

Proyectos de Investigación Consolidados otorgados por la Universidad Nacional del Sur:

- Síntesis y Caracterización de Homo y Copolímeros en Base Siloxano Empleando Técnicas de Polimerización Controlada.

Director: Andrés E. Ciolino.

- Películas Poliméricas: Obtención, Caracterización y Aplicaciones.

Director: Marcelo A. Villar.

Participación personal en los Proyectos: Integrante.

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO

18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA.

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

Profesor Adjunto - dedicación simple. Asignaturas: "Fundamentos de la Ingeniería Química", "Laboratorio de Fenómenos de Transporte" y "Fundamentos de Procesos Industriales". Universidad Nacional del Sur.

Desde: 01 de Junio de 2015.

Porcentaje de tiempo demandado: 30%

20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES.

- Consejero suplente del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur por el claustro de Profesores.
- Coordinador de la Comisión de Asuntos Docentes del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.
- Miembro de la Comisión de Extensión y Relaciones Institucionales del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur. Desde: Marzo de 2016.

- Miembro de la Subcomisión de Seguimiento del Programa de Cooperación Grado-Posgrado del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur.
- Evaluador de Proyectos de Investigación Científica y Tecnológica.
- Evaluador de publicaciones en Revistas Internacionales Especializadas.
- Jurado de concursos docentes en el Departamento de Ingeniería Química (UNS).

21. TÍTULO, PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO.

Título: Síntesis, modificación y caracterización de materiales poliméricos de interés tecnológico y biotecnológico

A continuación se expone una breve reseña de los trabajos de investigación en curso, como así también el Plan de Trabajo a realizar en el próximo período (años 2019 y 2020):

1) Preparación y caracterización de membranas nanoporosas.

En el curso de los últimos años los copolímeros en bloque han adquirido gran importancia debido a que estos materiales tienen la capacidad de auto-organizarse en microdominios de escala nanométrica generando estructuras altamente ordenadas. A diferencia de lo que sucede con las mezclas de polímeros, los copolímeros no pueden separarse en fases a escalas macroscópicas y por debajo de una temperatura característica dan lugar a complejas nanoestructuras.

En este trabajo se propone explorar estrategias para controlar el ordenamiento de largo alcance en films delgados de diferentes tipos de copolímeros bloque con la finalidad de obtener membranas nanoporosas para filtración.

Como sistema de partida se ha utilizado el copolímero PS-b-PMMA por tratarse de un sistema en el cual uno de los comonómeros (PMMA) es de fácil degradación por medio de radiación UV, mientras que el otro (PS) permanece prácticamente inalterable. De esta manera, obteniendo films con microfases cilíndricas de PMMA en una matriz de PS, orientándolas en forma transversal a la película y, finalmente, degradando los cilindros de PMMA, es posible obtener las membranas nanoporosas deseadas.

Tanto los copolímeros sintetizados como las membranas ordenadas, y posteriormente degradadas, obtenidas fueron caracterizados por varias técnicas moleculares y microscópicas.

Como próximas tareas para continuar con este trabajo de investigación, se pretende:

I. Flotación de las membranas nanoporosas: La utilización de una capa de sacrificio de PSS durante la preparación de la membrana permite obtener una película degradada sin la necesidad de estar soportada sobre un sustrato. Se propone realizar ensayos en este sentido, de manera tal de poder tener una relación entre la película de sacrificio y la membrana a separar, de forma tal que esta última mantenga su estabilidad en toda la superficie degradada y no se fracture al momento de la manipulación.

II. Métodos alternativos de ordenamiento de los dominios en las películas: Hasta el momento, el ordenamiento de los cilindros de PMMA en la matriz de PS se ha logrado parcialmente debido a la presencia de una capa de copolímero PS-PMMA al azar entre el sustrato (Si) y la membrana. Una propuesta para mejorar el ordenamiento de los dominios es mediante la aplicación de un campo eléctrico transversal a la membrana, lo que produciría una alineación del eje de los cilindros en la dirección del campo aplicado.

Otra técnica posible es la utilización de dióxido de carbono supercrítico, el cual se ha implementado como disolvente en muchas aplicaciones industriales debido a sus atributos. Por ejemplo, es ambientalmente benigno en las cantidades utilizadas, no es peligroso y es barato. El CO₂, tiene una temperatura crítica cercana a la temperatura ambiente, una presión crítica modesta y una densidad más alta que la mayoría de los fluidos supercríticos ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 73.8 \text{ bar}$, $\delta_c = 0.468 \text{ g/cm}^3$), lo que significa que a temperaturas ligeramente por encima de la temperatura ambiente es posible obtener densidades similares a líquidos y, por lo tanto, características de disolvente similares a líquidos. El CO₂ ha demostrado ser un muy buen disolvente, como fluido supercrítico, para una selecta variedad de polímeros y copolímeros.

III. Síntesis de otros copolímeros aptos para la preparación de membranas nanoporosas: Otra posibilidad para obtener microdominios cilíndricos orientados es la de sintetizar otro tipo de copolímero bloque, con dominios de PMMA. Una opción muy interesante sería el poli(dimetil siloxano)-b-poli(metil metacrilato) (PDMS-b-PMMA), ya que este copolímero no tendría problemas de afinidad con el sustrato de Si, permitiendo una mejor orientación de las fases. Posteriormente, el bloque de PMMA sería fácilmente degradado mediante radiación UV.

Para la síntesis de los copolímeros de PS-b-PMMA y PDMS-b-PMMA se empleará la técnica de polimerización aniónica, en la que nuestro grupo de trabajo tiene amplia experiencia. Los copolímeros

obtenidos serán luego caracterizados molecular y físicamente para poder relacionar luego las propiedades finales con la composición y la morfología de los mismos. Se emplearán las técnicas de cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), resonancia magnética nuclear de carbono y protones (¹³C-NMR y ¹H-NMR), espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), entre otras.

2) Materiales poliméricos autorreparables y con alta resistencia al impacto.

En los últimos años se ha observado que algunos materiales basados en polímeros muestran una resistencia al impacto que puede ser muy superior a la de materiales absorbedores de impacto convencionales, tales como metales o cerámicos, con la ventaja adicional de tener baja densidad y transparencia controlable. Por otro lado, las propiedades moleculares de los materiales poliméricos pueden ser sintonizadas para auto-repararse en la escala temporal del impacto (self-healing), lo que resulta ideal para mantener la integridad del sistema aún en condiciones extremas de deformación sin afectar seriamente su transparencia, lo cual es de importancia en aplicaciones tales como paneles solares satelitales, o blindajes transparentes.

Si bien todavía no se lograron determinar fehacientemente los principios microscópicos que conducen a que estos polímeros tengan una alta resistencia al impacto, se considera que su gran capacidad de disipación proviene de la combinación de dominios rígidos (vítreos o cristalinos) con regiones blandas (amorfas), que resultarían ideales para disipar y atenuar las ondas de choque generadas durante el impacto. Estas dos propiedades, combinadas con los detalles de la estructura molecular, proveen al sistema de un amplio espectro de tiempos característicos, crucial para disipar la energía del impacto en un rango de velocidades de deformación que puede alcanzar más de 10 órdenes de magnitud. En particular, se ha observado que la etapa inicial del impacto es la más crítica debido a la rápida transferencia energética al medio y donde la orientación y ordenamiento molecular y los movimientos moleculares segmentales juegan un rol fundamental.

El objetivo general de esta línea de investigación es el de estudiar los mecanismos de disipación y atenuación de la energía de impacto en medios poliméricos modelo, donde se tiene un control preciso sobre la arquitectura molecular y el ordenamiento mesoscópico de las fases del sistema. Se espera que el control sobre la arquitectura molecular permita prescribir la distribución de tiempos de relajación característicos vía combinaciones específicas de sus fases amorfas, vítreas y/o cristalinas. Un control adecuado sobre los espectros de relajación permitiría sintonizar la redistribución de la energía del impacto para controlar los procesos de auto-reparado y moderar los efectos producidos por la onda de choque. Se espera que la combinación de estudios experimentales sobre materiales con un amplio espectro de propiedades moleculares (temperaturas de transición vítrea y de orden-desorden, grado de ramificación, fracciones de fase amorfa/cristalina, etc.) combinado con simulaciones permitan identificar los parámetros moleculares que intervienen en la disipación energética.

En este proyecto se espera que la utilización de sistemas modelo auto-organizados en la nanoescala permitan identificar claramente los parámetros moleculares que dictan los procesos de auto-reparación y la respuesta viscoelástica ante eventos extremos de tensión-deformación. En este sentido, es de esperar que el desarrollo de materiales anisotrópicos autoensamblados y con una amplia distribución de temperaturas de transición vítrea permita tanto un mejor entendimiento del fenómeno como ampliar el campo de aplicaciones de polímeros sintéticos.

3) Preparación y caracterización de poliolefinas oxo-degradables.

El notable aumento de la producción de plásticos a nivel mundial ha creado políticas de manejo de residuos con el fin de culminar con la acumulación de los mismos en basurales y en hábitats naturales. Los plásticos convencionales muestran alta resistencia al envejecimiento y mínima degradación biológica. Cuando los plásticos son expuestos a la radiación UV del sol y a las propiedades oxidativas de la atmósfera, los polímeros pueden ser oxidados, formando hidroperóxidos, lo cual lleva a la escisión de cadena. Sin embargo, esto requeriría una posterior degradación antes que puedan ser considerados como biodisponibles.

Para acelerar los procesos de degradación, el material polimérico base puede ser modificado agregando aditivos que, a niveles apropiados, pueden alterar la formación y descomposición de los hidroperóxidos. El empleo de estos aditivos permite controlar el tiempo de duración de los plásticos, manteniendo su estabilidad durante el procesamiento, almacenamiento y utilización a corto plazo. Una vez que estos materiales son descartados en el medio ambiente, la degradación química (iniciada por calor, luz UV o tensión mecánica en el medio ambiente) puede ser acelerada en varios órdenes de magnitud. En particular, los aditivos oxodegradantes (AOx) son catalizadores pro-degradantes que se activan mayoritariamente por incidencia de rayos UV y/o de acción del calor.

En este trabajo, se están analizando la capacidad para el reciclaje y el grado y tipo de degradabilidad que los AOx inducen sobre el PE. Se preparan en una mezcladora Brabender diferentes mezclas de

polietilenos de alta (HDPE) y baja densidad (LDPE) y polipropilenos (PP) con concentraciones variables de un aditivo oxodegradante (entre 1 y 2% en peso). Posteriormente, se preparan films de las diferentes muestras que son dejados a la intemperie durante varios días o se someten a radiación UV controlada en una cámara. Se toman cortes de las muestras a intervalos preestablecidos y se analizan los cambios estructurales producidos. En los ensayos realizados, se ha observado que las muestras con AOx en su formulación mostraron signos de degradación, sobre todo en aquellas con mayor contenido de aditivo.

En el futuro, se espera continuar con la caracterización de los materiales resultantes luego de la exposición a la radiación UV, principalmente para detectar la variación del peso molecular a fin de corroborar los resultados obtenidos, analizar tamaños de moléculas y dilucidar mecanismos de cambios en la estructura del material.

Cabe destacar que estos aditivos son usados en el marco de de la Ley 13868 de la Provincia de Buenos Aires, bajo la premisa que le confieren biodegradabilidad al polietileno.

En lo que respecta a la importancia de este trabajo a los intereses de la Provincia, considero que el volcar el curso de mi trabajo de investigación hacia temas vinculados con materiales aptos para su uso en aplicaciones tecnológicas en el campo de la óptica y la electrónica, en farmacia y medicina y en materiales que pueden ser degradados por las condiciones ambientales luego de su utilización, es de fundamental trascendencia en la actualidad. Además, el estudio de nuevos materiales y formulaciones en esta área posibilitaría el desarrollo de patentes y publicaciones en revistas científicas de renombre.

Condiciones de Presentación

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
- I. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - II. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda 'Informe Científico Período...'
 - III. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico
1. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: carrera.investigador@cic.gba.gob.ar (puntos 1 al 22), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 2. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.
- C. Sistema SIBIPA
1. Se deberá peticionar el informe en la modalidad on line, desde el sitio web de la CIC, sistema SIBIPA (ver instructivo página web).