

Título de la Tesis: "Modelamiento de propiedades viscoelásticas en polímeros"

Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Autor: Vega, Daniel Alberto

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. José Alessandrini

Resumen

Este trabajo está orientado fundamentalmente al estudio teórico y experimental de la influencia del material pendiente sobre diferentes propiedades de redes poliméricas. Para este estudio se sintetizaron redes de silicona con cantidades controladas de defectos estructurales y se caracterizaron por diversas técnicas: caracterización reológica por reometría rotacional, determinación de volumen libre por aniquilación de positrones y relajación de protones en resonancia magnética nuclear.

Mediante la teoría de campo promedio se determinaron los parámetros moleculares más relevantes en la terpolimerización irreversible, por pasos, $A_f + B_g + C_h$, donde las únicas reacciones posibles son $A-B$ y $A-C$. También se analizaron las características estructurales de redes formadas por copolimerización $A_f + B_g$ donde todas las reacciones son posibles ($A-A$, $A-B$ y $B-B$). De ambos sistemas se estudiaron propiedades de postgel tales como fracción en masa de material soluble, pendiente y elástico y parámetros relacionados a las teorías de elasticidad de las gomas. A diferencia de trabajos previos, este estudio permite describir la polimerización por pasos aún cuando los reactivos de partida no tienen la misma reactividad.

Posteriormente los resultados del análisis de la copolimerización $A_f + B_g$ se utilizan para describir diferentes propiedades universales del sistema cerca del punto gel; además, se muestran las ventajas del método de análisis recursivo frente a otros modelos, en la determinación de exponentes críticos. Mediante el método recursivo, se determina el exponente crítico del módulo elástico, sin necesidad de utilizar la analogía eléctrica propuesta por de Gennes y con resultados similares a los datos experimentales de la literatura.

Como casos particulares, se analizan en detalle las dos situaciones correspondientes a los sistemas experimentales estudiados en esta tesis: copolimerización $A_f + B_2$ y terpolimerización $A_f + B_2 + B_1$. Sobre estos dos casos particulares se realiza un análisis detallado de la influencia de diferentes parámetros moleculares y condiciones de síntesis, sobre la estructura del material pendiente y su relación con las propiedades dinámicas y de equilibrio.

Título de la Tesis: “Modelamiento de propiedades viscoelásticas en polímeros”

Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Autor: Vega, Daniel Alberto

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. José Alessandrini

Para la caracterización reológica se aplicó el principio de superposición tiempo-temperatura para incrementar el rango de tiempos o frecuencias de las mediciones experimentales. A partir de los factores de corrimiento de la superposición y mediante el modelo de Williams, Landel y Ferry se determinó la fracción de volumen libre de las muestras y se comparó con los resultados obtenidos por la técnica de aniquilación de positrones. Si bien los resultados de aniquilación de positrones presentados aquí, son preliminares y se requiere de un análisis más detallado, los resultados obtenidos están en buen acuerdo con datos de la literatura.

Posteriormente se analiza la influencia de la estructura del material pendiente de redes de polidimetilsiloxano sobre la relajación de la magnetización transversal de protones en resonancia magnética nuclear (NMR). A partir del contenido de material soluble determinado experimentalmente por extracción con solvente, se evaluó el avance de reacción final; con el avance de reacción final y mediante teoría de campo promedio se determinó el contenido y la estructura del material pendiente.

El contenido de material pendiente cuantificado mediante NMR fue comparado con los resultados de la teoría de campo promedio. Se encontró que la fracción de material pendiente predicha por la teoría es muy superior a los resultados de NMR y que la diferencia entre ambos resultados puede ser atribuida a los entrelazamientos. Mediante una modificación de la teoría de campo promedio se pudo determinar la fracción de material pendiente no entrelazado, encontrándose que está en muy buen acuerdo con los resultados de NMR. Estos resultados muestran la limitación de la técnica de relajación de protones en la predicción de parámetros estructurales de la red para este sistema particular y las ventajas de la teoría de campo promedio en la descripción de redes a grandes avances de reacción.

Experimentalmente se encuentra que la dinámica de polímeros varía drásticamente con la masa molecular. En sistemas concentrados, si el polímero es de baja masa molecular la dinámica es tipo Rouse, mientras que a grandes masas moleculares se hace importante el efecto de entrelazamientos y la dinámica es gobernada por la reptación. En esta tesis se proponen dos modelos para determinar la influencia de las cadenas pendientes sobre las propiedades viscoelásticas.

El primer modelo permite describir la dinámica de redes que contienen cadenas pendientes lineales de masa molecular similar a la masa molecular entre entrelazamientos. En primer lugar

Título de la Tesis: “Modelamiento de propiedades viscoelásticas en polímeros”

Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales

Autor: Vega, Daniel Alberto

Directores: Dr. Enrique Vallés - Dr. José Alessandrini

se analiza mediante el modelo de Rouse la dinámica de microredes con cadenas pendientes. Posteriormente se determina el espectro de tiempos de relajación característico y las ecuaciones constitutivas para una red ideal constituida por un ensamble de microredes. Las predicciones del modelo son comparadas con datos de tiempos de relajación terminal de redes modelo de polidimetilsiloxano con cadenas pendientes, encontrándose un muy buen acuerdo entre ambos resultados. A diferencia de trabajos previos, aquí se considera la movilidad del punto de entrecruzamiento y se muestra que la misma modifica drásticamente las propiedades de relajación y el comportamiento del tiempo de relajación terminal con la masa molecular. Además se muestra que en situaciones particulares el modelo conduce a los mismos resultados que la teoría clásica de la elasticidad de las gomas y al mismo espectro de tiempos de relajación que el modelo de Rouse-Mooney.

Los procesos de relajación terminal en elastómeros débilmente entrecruzados o con material pendiente de alta masa molecular pueden describirse muy bien mediante la ecuación empírica de Chasset y Thirion. En los modelos presentados en la literatura se determina que los parámetros de esta ecuación dependen del grado de entrecruzamiento de la red.

En este trabajo se propone un modelo que permite reinterpretar el comportamiento viscoelástico de elastómeros en la zona terminal. El módulo de relajación se determina utilizando el modelo de de Gennes para la reptación de cadenas pendientes y considerando la distribución de masas moleculares de las cadenas pendientes de la red. El módulo de relajación obtenido presenta a tiempos largos, el mismo comportamiento que el dado por la ecuación empírica de Chasset y Thirion.

A diferencia de trabajos anteriores, este modelo permite describir la relajación terminal tanto de redes formadas por entrecruzamiento al azar como en redes formadas por entrecruzamiento químico de grupos terminales de cadena (endlinking). Además, se pone de manifiesto que los parámetros relevantes en la dinámica de la red son, en realidad, la polidispersión del material pendiente y su masa molecular, y no el grado de entrecruzamiento de la red.