

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de redes modelo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Roth, Leandro Enrique

Director: Dr. Enrique Vallés

Resumen

En este trabajo se estudió las propiedades viscoelásticas de redes modelo conteniendo cantidades controladas de diferentes tipos de defectos estructurales. La preparación de estos materiales se realizó utilizando una técnica relativamente reciente de síntesis que permite obtener una gran variedad de materiales con características estructurales bien definidas (*end-linking reactions*). La caracterización de las redes se llevó a cabo a través de diversas técnicas tales como reometría rotacional, extracción de material solubles, relajación de la magnetización transversal de protones en resonancia magnética nuclear ($^1\text{H-NMR}$) y mediante el modelamiento matemático de la reacción de entrecruzamiento (*Método Recursivo*).

Las propiedades viscoelásticas son aquellas que definen el comportamiento de los polímeros ante una deformación. Estas propiedades dependen fundamentalmente de la estructura molecular del material, y son finalmente las que determinan que tipo de aplicación puede darse al mismo. En los polímeros entrecruzados el anclaje de las cadenas a través de uniones químicas o físicas le confiere al material características específicas en el comportamiento físico, como por ejemplo alta extensibilidad, mejor estabilidad térmica e insolubilidad. Debido a estas cualidades, los elastómeros resultan de sumo interés comercial, utilizándose en numerosas aplicaciones tales como adhesivos resistentes, materiales aislantes, materiales para estructuras, piezas para automotores, recubrimientos, etc.

En cualquier proceso de síntesis de redes la formación de defectos estructurales es inevitable y, en general, no se tiene un control preciso de los mismos en la estructura final (*tipo y concentración*). Estos defectos se deben básicamente a que quedan cadenas, o grupos de las mismas, que no reaccionan o sólo lo hacen parcialmente, permaneciendo en el seno de la red como cadenas pendientes, cadenas sueltas, lazos, etc. Tales defectos influyen, en mayor o menor grado, sobre las propiedades de equilibrio y dinámicas del material modificando drásticamente el desempeño final del mismo.

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de redes modelo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Roth, Leandro Enrique

Director: Dr. Enrique Vallés

Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, el objetivo de esta tesis consistió en el estudio de la influencia de algunos defectos de la red tales como cadenas pendientes lineales (CPL) y cadenas libres atrapadas lineales (CLAL), sobre las propiedades viscoelásticas de redes modelo de polidimetilsiloxano (PDMS). La síntesis de estos materiales se realizó a partir del entrecruzamiento de PDMSs, conteniendo grupos vinilos en ambos extremos de cadena, con un entrecruzante trifuncional de bajo peso molecular, conteniendo grupos silanos. Los defectos estructurales analizados se generaron a partir del agregado, al sistema reactivo anterior, de PDMSs monofuncionales (*conteniendo un solo grupo vinilo*) ó inertes. La preparación de redes poliméricas por esta vía permite un control más riguroso de la estructura final debido a que los procesos de síntesis y caracterización de los polímeros precursores lineales se realizan en una etapa previa al proceso de entrecruzamiento.

Título de la Tesis: "Estructura y propiedades de redes modelo"

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Roth, Leandro Enrique

Director: Dr. Enrique Vallés

Abstract

In this work, a study of the viscoelastic properties of model networks containing controlled amounts of different kind of structural defects is developed. The preparation of these networks was made using a relatively recent synthesis technique, which allows obtaining a great variety of materials with well-defined structural characteristics (*end-linking reactions*). The characterization of the networks was done by different techniques such as rotational rheometry, extraction of soluble materials, transverse proton relaxation in nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) and by the mathematical modeling of the cross-linking reaction (*Recursive Approach*).

Viscoelastic properties are those that define the behavior of the polymers when a deformation is applied. These properties depend, fundamentally, on the molecular structure of the material, and they finally determine the application for a particular material. In crosslinked polymers, the anchorage of chains by chemical or physical unions confers to the material specific characteristics in its physical behavior, such as high extensibility, better thermal stability, and insolubility. Due to those characteristics, elastomers are of high commercial interest, and they are used in numerous applications, for instance, resistant adhesives, insulating materials, materials for structures, automotive parts, coatings, etc.

In all network synthesis processes structural defects are unavoidable and, in general, it is impossible to have a precise control of the final structure (*type and concentration of defects*). Defects are basically due to the existence of chains, or groups of chains, that do not react or react partially, remaining in the network like pendant chains, free trapped chains, loops, etc. Such defects affect, in more or less extent, the equilibrium and dynamics properties of the material modifying drastically its final performing.

Taking into account previous considerations, the aim of this thesis was the study of the influence of some network defects such as linear pendant chains (LPC) and linear trapped free chains (LTFC), on the viscoelastic properties of model poly(dimethylsiloxane) networks. The synthesis of networks was carried out by the hydrosilylation reaction between vinyl-

Título de la Tesis: “Estructura y propiedades de redes modelo”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Roth, Leandro Enrique

Director: Dr. Enrique Vallés

terminated difunctional poly(dimethylsiloxane)s (PDMS's) and a trifunctional crosslinker bearing silane groups. The structural defects analyzed were generated by adding monofunctional (*only one vinyl group*) or inert PDMS's to the previous reactive system. The preparation of those polymer networks allows a more rigorous control of the final structure since synthesis and characterization of the linear precursor polymer chains are done before the crosslinking process.