



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Estructura y Propiedades de Redes Modelo de Poli(dimetilsiloxano)

Diana Carolina Agudelo Mora

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2016

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 de la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI), dependiente del Departamento de Ingeniería Química y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) durante el período comprendido entre el 1 de febrero de 2010 y el 18 de febrero de 2016, bajo la dirección del Dr. Marcelo Armando Villar y el Dr. Daniel Alberto Vega.

Diana Carolina Agudelo Mora



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el / / , mereciendo la calificación de(.....)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a cada una de las personas que tomaron el tiempo para leer esta tesis, pues en ella no solo se encuentra mi trabajo desarrollado y explicado en algunas páginas, sino también mi amor. Gracias por hacer de ella algo más que solo un texto con su lectura.

Quiero agradecer especialmente a los Dres. Marcelo A. Villar y Daniel A. Vega quienes me permitieron esta oportunidad, confiaron en mí desde un principio y me guiaron a lo largo de estos años a través de esta tesis con comprensión y cariño infinitos, siempre prestos a brindar la palabra indicada o a subir el ánimo con su buen sentido del humor. De ustedes recibí enseñanzas profesionales y personales que llevare conmigo felizmente toda mi vida.

A mi familia: mi mamá, mis hermanos y sus pequeños, por apoyarme en esta aventura llamada vida, por confiar que aunque me pierda siempre encontrare el camino a ellos y a mí, por tenerme paciencia a la hora de ser extremadamente sincera y por amarme como un tesoro desde el primer instante. Gracias a ustedes todos mis sueños se han hecho realidad, sin ustedes no sería la persona que hoy escribe estas líneas.

A mi Juanse, una de mis razones para venir a Argentina, el motorcito de mis nuevas luchas, con quien construyo un futuro multicolor. Gracias amor por las múltiples conversaciones acompañados siempre de un café con leche, por comprenderme aun cuando vaya contra toda lógica entenderme, por esperarme todo el tiempo necesario, y por vivir juntos no solo en este mundo y no solo en este cielo.

A todas y cada una de las personas que conocí en Argentina, al grupo de Polímeros, a todos los niños que conozco desde Diseño de Reactores (en 2010), a los colombianos en Bahía. A lo largo de 5 años conocí muchas personas maravillosas, personas que podían alegrarte el día con un saludo efusivo; otras, aún más íntimas, entraron en mi corazón y ocuparon todo el espacio ayudándome a no enroscarme en mi misma, generando charlas, risas y mucho amor. Agradezco a esos amigos con los que he compartido mis días más soleados y los grises, su apoyo fue fundamental a la hora de vencer mis atavismos y miedos, a la hora de enfrentar la vida como es: muy hermosa gracias a la existencia de cada uno de ustedes en ella.

A todas las personas que colaboraron directa o indirectamente en este trabajo en todo PLAPIQUI. A Verónica González por compartir unos años en el laboratorio conmigo. A María Julia Yañez y Dr. Pablo del Rosso por su colaboración y tiempo con parte de mi trabajo experimental.

Por último, agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Sur por su apoyo financiero para desarrollar este trabajo.

Para ustedes, muchas gracias.

A mis amores

A mis sueños

“En tiempos de crisis la imaginación es más efectiva que el intelecto”

Albert Einstein

RESUMEN

El presente trabajo está enfocado en el estudio teórico y experimental de la influencia de los parámetros estructurales en redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Con este fin se sintetizaron redes modelo de PDMS por reacción de hidrosililación, con diferentes cantidades controladas de defectos estructurales tales como cadenas pendientes y cadenas libres atrapadas, y con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento. La estructura molecular y propiedades viscoelásticas de las redes se obtuvieron mediante la caracterización de las mismas por reometría rotacional, extracción de material soluble y modelamiento matemático de la reacción de entrecruzamiento (Método Recursivo). Adicionalmente, las redes fueron estudiadas a través del análisis de la formación de inestabilidades elásticas en redes modelo de PDMS recubiertas con películas de oro (Au).

En la primera parte se presenta una breve introducción que permite la comprensión de la relación entre estructura-propiedades para redes poliméricas y su evolución, la deducción de conceptos diversas teorías y modelos. También es introducido el fenómeno de formación de inestabilidades elásticas, sus principales parámetros y diversas aplicaciones, como su uso en metrología de materiales poliméricos.

A partir de los conocimientos incorporados se da comienzo a una fase experimental en la cual el objetivo es estudiar la influencia de los parámetros estructurales en las propiedades viscoelásticas de redes modelo de PDMS, más específicamente la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento. Primeramente se realizan redes modelo sin defectos y con cantidades conocidas de defectos estructurales (cadenas pendientes y cadenas libres atrapadas)

El análisis de la influencia de los parámetros estructurales de la red sobre sus propiedades reológicas y mecánicas se llevó a cabo de manera similar en todos los casos. Mediante la utilización del método recursivo y su relación con las condiciones de síntesis iniciales se determinaron los parámetros moleculares más relevantes y posteriormente se relacionaron con las propiedades viscoelásticas medidas. En todos los casos se observa una alta dependencia de las propiedades viscoelásticas con la funcionalidad del punto de entrecruzamiento y con la estructura molecular de la red. Estas diferencias se hacen mucho más marcadas al incluir en la mezcla reactiva defectos estructurales que disminuyen el avance de reacción final como el obtenido en las redes modelo de PDMS sin defectos incluidos.

Posteriormente, se presenta el estudio de formación de inestabilidades elásticas en redes modelo de PDMS cubiertas con una película de oro (Au) de espesor nanométrico. Las mezclas reactivas de redes de PDMS con funcionalidad variable son depositadas en cubreobjetos, sobre los cuales se realiza el procedimiento de curado y posteriormente la deposición de una película nanométrica de Au sobre la red completamente curada. Las inestabilidades elásticas son inducidas por difusión de un solvente en cada una de las muestras y posteriormente analizadas a través de microscopía óptica. En las mismas se analizan la formación y desaparición de las inestabilidades y el movimiento de las dislocaciones en los procesos de reorganización de las mismas. Mediante el uso de la transformada de Fourier sobre las imágenes de microscopía óptica se obtuvo la longitud de onda característica en las películas sobre las redes sintetizadas. La variación de las longitudes de onda en el rango de funcionalidades analizado se encuentra en concordancia con lo obtenido a través de la estructura molecular y propiedades viscoelásticas de las redes modelo de PDMS.

ABSTRACT

The present work focuses on the theoretical and experimental study of the influence of structural parameters in model poly(dimethylsiloxane) (PDMS) networks. For this purpose, PDMS networks with controlled amounts of different kind of structural defects such as pendant chains and trapped free chains, and variable functionality of cross-linking points were synthesized by hydrosilylation reaction. Molecular structure and viscoelastic properties of networks were obtained by characterization through rotational rheometry, extraction of soluble material and mathematical modeling of the cross-linking reaction (Recursive Method). Additionally, model network were analyzed by the formation of elastic instabilities in PDMS networks coated with gold (Au) films.

In the beginning of this work, a brief introduction allows the understanding of the relationship between structure-properties for polymer networks and their evolution with the deduction of diverse theories and models Also is presented an introduction of the formation of elastic instabilities phenomenon, its main parameters, various applications and its use in metrology of polymeric materials.

After the knowledge of the theoretical framework started an experimental stage in which the objective was to study the influence of structural parameters on the viscoelastic properties of PDMS networks. First, were synthesized model PDMS networks containing known quantities of structural defects (pendant or free trapped chains) in which varies the functionality of the cross-linking points.

The analysis of the influence of network's structural parameters on its rheological and mechanical properties was carried out in the same way for all the networks studied. By using the recursive method and its relation to the initial synthesis conditions, the relevant molecular parameters were determined and then related to the viscoelastic properties measures. In all cases it was observed a highly dependence of viscoelastic properties with the functionality of cross-linking points and the molecular network structure of the networks. The differences are much more pronounced when are included in the reaction mixture structural defects that decreased the maximum extent of reaction compared to those obtained for model PDMS networks without defects.

Finally, is presented the study of elastic instabilities formations in model PDMS networks covered with a nanometric gold (Au) film. Reactive mixtures of PDMS networks with varying functionality are deposited on coverslips on which the

curing process is carry on, and subsequently a nanometer Au film is deposited. Elastic instabilities are induced by diffusion of toluene in each sample and analyzed by optical microscopy. The formation and disappearance of instabilities and the movement of dislocations and its reorganization are examined. By using the Fourier transform on images obtained by optical microscopy the characteristic wavelength in each of the synthesized networks was obtained. The variation of wavelength in the range of functionalities analyzed is in good agreement with calculated values of the molecular structure and measured viscoelastic properties of PDMS model networks.

Índice General

	Pág.
Índice de Figuras	viii
Índice de Tablas	xiv
Capítulo I: Introducción y objetivos	
I.1 Introducción General	2
I.2 Objetivos del Trabajo	5
I.3 Organización de la Tesis	6
I.4 Referencias	8
Capítulo II: Marco conceptual	
II.1 Redes de Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	11
II.2 Propiedades viscoelásticas de redes	12
II.2.1 Elasticidad de las gomas	13
II.2.1.1 Enfoque termodinámico	14
II.2.1.2 Aspectos moleculares de la elasticidad de las gomas	16
II.2.1.3 Teorías moleculares de la elasticidad de las gomas	19
II.2.1.3.1 Teorías clásicas	20
II.2.1.3.2 Teorías modernas	22
II.2.1.4 Relaciones tensión-deformación para casos particulares	26
II.2.2 Comportamiento viscoelástico	30
II.2.2.1 Dinámica de cadenas lineales	30
II.2.2.2 Dinámica de redes	32
II.3 Principios de formación y dinámica de inestabilidades elásticas	35
II.3.1 Elaboración de inestabilidades elásticas	35
II.3.1.1 Métodos de formación del campo compresivo	37
II.3.2 Balance de fuerza aplicado a inestabilidades elásticas	40
II.4 Nomenclatura	45
II.5 Referencias	49
Capítulo III: Influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de PDMS	
III.1 Resumen	56
III.2 Introducción	56
III.3 Experimental	57

III.4 Resultados y Discusión	60
III.4.1 Estructura molecular	60
III.4.2 Tiempos de Relajación Característicos	66
III.4.3 Módulo de Almacenamiento	67
III.4.4 Módulo de Pérdida	70
III.5 Conclusiones	72
III.6 Nomenclatura	74
III.7 Referencias	76

Capítulo IV: Influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de PDMS con cadenas pendientes

IV.1 Resumen	79
IV.2 Introducción	79
IV.3 Experimental	81
IV.4 Resultados y Discusión	83
IV.4.1 Estructura molecular	83
IV.4.2 Tiempos de Relajación Característicos	89
IV.4.3 Módulo de Almacenamiento	90
IV.4.4 Módulo de Pérdida	93
IV.5 Conclusiones	96
IV.6 Nomenclatura	98
IV.7 Referencias	100

Capítulo V: Influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas

V.1 Resumen	103
V.2 Introducción	103
V.3 Experimental	105
V.4 Resultados y Discusión	107
V.4.1 Estructura molecular	107
V.4.2 Tiempos de Relajación Característicos	111
V.4.3 Módulo de Almacenamiento	112
V.4.4 Módulo de Pérdida	116
V.5 Conclusiones	118
V.6 Nomenclatura	119
V.7 Referencias	121

Capítulo VI: Formación de inestabilidades elásticas en películas de oro empleando redes modelo de PDMS

VI.1 Resumen	124
VI.2 Introducción	124
VI.3 Experimental	125
VI.4 Resultados y Discusión	128
VI.4.1 Propagación de inestabilidades elásticas	131
VI.4.2 Patrones superficiales de inestabilidades elásticas	134
VI.4.3 Defectos en patrones de inestabilidades elásticas	137
VI.4.4 Movimiento y aniquilación de defectos	138
VI.4.5 Longitud de onda en inestabilidades elásticas para sistemas conformados por redes modelo de PDMS y películas de Oro	141
VI.5 Conclusiones	144
VI.6 Nomenclatura	146
VI.7 Referencias	147

Capítulo VII: Conclusiones y Trabajo Futuro

VII.1 Conclusiones Generales	149
VII.2 Propuestas para trabajo futuro	152
VII.3 Nomenclatura	154

Apéndice

A.1 Características generales y propiedades de los PDMS	156
A.2 Técnicas aplicadas en la caracterización de redes modelo de PDMS	161
A.2.1 Fracción en peso de material soluble (W_S) y fracción volumétrica de polímero en la red hinchada (ν_{2m})	161
A.2.2 Caracterización Reológica	162
A.3 Método Recursivo	168
A.3.1 Modelo	170
A.3.2 Propiedades de Pre-gel	173
A.3.3 Propiedades de Post-gel	174
A.4 Nomenclatura	184
A.5 Referencias	188

Índice de Figuras

	Pág.
Figura II.1	<i>Estructura molecular final de una red polimérica. Las líneas negras sólidas corresponden a las cadenas elásticamente activas, los círculos representan las uniones químicas y las flechas cadenas que conducen al gel. En el esquema se presentan también algunos defectos estructurales: cadenas pendientes lineales (1) y ramificadas (2), cadenas libres atrapadas lineales (3) y ramificadas (4), lazos (5) y entrelazamientos (6).</i> 12
Figura II.2	<i>Esquema de una subcadena ideal formada por N segmentos de longitud b. \mathbf{r} representa la distancia vectorial entre los extremos de la cadena.</i> 17
Figura II.3	<i>(a) Esquema de una subcadena de la red no-entrelazada y (b) formando un entrelazamiento. Las cadenas con flechas están conectadas a la red infinita y son consideradas cadenas fijas.</i> 23
Figura II.4	<i>(a) Modelo de uniones resbaladizas: d representa la distancia promedio del desplazamiento de la unión física. (b) Modelo del tubo: a y L representan el diámetro y la longitud del tubo, respectivamente. En ambos esquemas las cadenas con flechas indican que están conectadas al gel.</i> 24
Figura II.5	<i>(a) Extensión uniaxial y (b) Deformación de corte puro.</i> 28
Figura II.6	<i>Mecanismo de relajación de una cadena pendiente, de acuerdo a de Gennes [53]. Al difundir el extremo libre de la cadena pendiente hacia el origen de la misma se origina un lazo no-entrelazado.</i> 34
Figura II.7	<i>Imágenes de inestabilidades elásticas (arrugas) en la naturaleza. La periodicidad y amplitud de las arrugas varían en diversas escalas de longitud (desde kilómetros hasta nanómetros). De izquierda a derecha: formación de montañas (Montes Elburz, sur de Irán), una cortina colgada, fruta madura (maracuyá), películas de Au sobre sustrato de PDMS hinchadas con tolueno, y hojas de grafeno estiradas.</i> 36

Figura II.8	<i>Ilustración del mecanismo de formación de inestabilidades elásticas (arrugas) mediante la aplicación una fuerza de compresión sobre el sistema. λ y A representan la longitud y amplitud de onda, respectivamente.</i>	36
Figura II.9	<i>Rango de valores del módulo de Young medido usando técnicas de arrugas superficiales como se informa en la literatura [74-86].</i>	37
Figura II.10	<i>Imágenes ópticas de diferentes patrones morfológicos, demostrando que los patrones de arrugas prefieren orientarse perpendicularmente al eje de la principal fuerza compresiva. (a) Líneas (compresión mecánica uniaxial) [73], (b) herringbones (compresión mecánica biaxial) [73], (c) laberintos (contracción térmica isotrópica) [96], (d) y (e) objetivos y rayos, respectivamente (hinchamiento por solvente en un defecto local) [97], y (f) tablero de ajedrez (compresión mecánica uniaxial en un sustrato previamente modificado con una plantilla) [73].</i>	38
Figura II.11	<i>Métodos de formación del campo compresivo. (a) Formación de arrugas en PDMS oxidado, mediante un sistema mecánico (estiramiento/liberación) [110]. (b) Inestabilidades elásticas inducidas por cambio térmico en un sistema bicapa de Au soportado en PDMS [84]. (c) Formación de arrugas mediante hinchamiento de poliestireno (PS) oxidado mediante UVO en atmósfera de tolueno [97].</i>	39
Figura II.12	<i>Sistema de referencia para el desarrollo del balance de fuerzas aplicado a inestabilidades elásticas.</i>	41
Figura III.1	<i>Representación del mecanismo de formación de redes modelo de PDMS mediante reacción de hidrosililación entre feniltris(dimetilsiloxi)silano, (A_3), y α,ω-divinil poli(dimetilsiloxano) (B_2).</i>	58
Figura III.2	<i>Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: (\circ) $f = 3,00$, (\triangle) $f = 4,00$, (\square) $f = 8,00$.</i>	63

Figura III.3	<i>Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $\diamond f = 3,25$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$, $\nabla f = 4,00$, $+ f = 5,00$ y $\circ f = 8,00$.</i>	68
Figura III.4	<i>Módulo de almacenamiento (G') en función de $(f - 2)/f$, $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: \bullet resultados experimentales, y \blacklozenge resultados teóricos.</i>	70
Figura III.5	<i>Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $\diamond f = 3,25$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$, $\nabla f = 4,00$, $+ f = 5,00$ y $\circ f = 8,00$.</i>	72
Figura IV.1	<i>Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo de PDMS. Los símbolos vacíos y llenos representan las redes modelo con 10 wt.% de B_1 y sin defectos, respectivamente. Símbolos: $\circ W_E$, $\triangle W_P$, y $\square W_S$.</i>	85
Figura IV.2	<i>Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo de PDMS con $f = 5$, y diferentes concentraciones de polímero monofuncional B_1. Símbolos: $\triangle 0$ wt.%, $\diamond 1$ wt.%, $\circ 5$ wt.%, $+ 10$ wt.% y $\nabla 15$ wt.%.</i>	87
Figura IV.3	<i>Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f con 10 wt.% de cadenas pendientes (B_1) incluidas en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $\diamond f = 3,10$, $\circ f = 3,40$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$, $\nabla f = 4,00$ y $+ f = 5,00$.</i>	91
Figura IV.4	<i>Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS con $f = 5$ y diferentes concentraciones de polímero monofuncional B_1. Símbolos: $\triangle 0$ wt.%, $\diamond 1$ wt.%, $\circ 5$ wt.%, $+ 10$ wt.% y $\nabla 15$ wt.%.</i>	92

Figura IV.5	<i>Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS. Los símbolos vacíos y llenos representan las redes modelo con 10 wt.% de B_1 y sin defectos, respectivamente. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $\square f = 3,60$, y $\circ f = 4,00$.</i>	94
Figura IV.6	<i>Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS con $f = 5$ y diferentes concentraciones de polímero monofuncional B_1. Símbolos: $\triangle 0$ wt.%, $\diamond 1$ wt.%, $\circ 5$ wt.%, $+ 10$ wt.% y $\nabla 15$ wt.%.</i>	95
Figura V.1	<i>Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo de PDMS. Los símbolos vacíos y llenos representan las redes modelo con 10 wt.% de B_0 y sin defectos, respectivamente. Símbolos: $\circ W_E$, $\triangle W_P$, y $\square W_S$.</i>	108
Figura V.2	<i>Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f con 10 wt.% de cadenas sueltas (B_0) incluidas en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $+ f = 3,10$, $\diamond f = 3,25$, $\circ f = 3,40$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$ y $\nabla f = 4,00$.</i>	113
Figura V.3	<i>Módulo de almacenamiento de equilibrio medido a bajas frecuencias ($G'_{\omega \rightarrow 0}$) en función de $(f - 2)/f$, $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f. Símbolos: \blacksquare resultados experimentales para redes sin defectos incluidos, \bullet resultados experimentales para redes con 10 wt.% de B_0, y \blacklozenge resultados teóricos para redes modelo de PDMS.</i>	114
Figura V.4	<i>Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f con 10 wt.% de cadenas sueltas (B_0) incluidas en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $+ f = 3,10$, $\diamond f = 3,25$, $\circ f = 3,40$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$ y $\nabla f = 4,00$.</i>	117
Figura VI.1	<i>Proceso de fabricación del sistema PDMS/Au. Proceso de dipcoating de una lámina de vidrio en los precursores de red, se elimina el polímero de una cara del vidrio, posteriormente se realiza la reacción de curado ($T = 333$ K) y finalmente se realiza la deposición de oro sobre la red curada.</i>	127
Figura VI.2	<i>Sistema de referencia para el desarrollo del balance de fuerzas aplicado a inestabilidades elásticas.</i>	129

Figura VI.3	<i>Imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para realizar la medición del espesor de la red en los sistemas PDMS/Au. En la imagen de la izquierda los espesores reportados son 131,5 μm y 152 μm, en la imagen de la derecha se reporta un espesor de 148,6 μm de la red 00-F4-00.</i>	130
Figura VI.4	<i>Hinchamiento con tolueno de sistemas compuestos por redes modelo de PDMS/Au. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 4x para una muestra 00-F4-75.</i>	131
Figura VI.5	<i>Evolución de la propagación del frente de inestabilidades elásticas en función del tiempo, en sistemas compuestos por redes modelo de PDMS/Au. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-100.</i>	132
Figura VI.6	<i>Ilustración esquemática de la evolución de la longitud de onda (λ) y la amplitud (A) de inestabilidades elásticas predicho por un análisis de escalado por Huang y col [8].</i>	133
Figura VI.7	<i>Propagación de un frente de inestabilidades elásticas generadas por la difusión de solvente. La posición del frente en función del tiempo permite establecer la velocidad de propagación del mismo. Observar en la figura la fuerte selectividad de escala de las arrugas (propagación con longitud de onda constante).</i>	133
Figura VI.8	<i>Posición del frente en función del tiempo. Los símbolos representan los datos experimentales mientras que el ajuste lineal permite establecer que la velocidad de propagación en este sistema es de 2 $\mu\text{m/s}$.</i>	134
Figura VI.9	<i>Propagación de frente en un sistema combinado por inestabilidades elásticas lineales y herringbones. Las flechas representan la dirección de propagación de los dos frentes. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-25. El círculo en la imagen correspondiente a $t = 280$ s resalta la presencia de una dislocación.</i>	136

Figura VI.10	<i>Morfología del choque de dos frentes de propagación conocido como Herringbones. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-75.</i>	137
Figura VI.11	<i>Defectos típicos en patrones de simetría esméctica. Izquierda: disclinación positiva de carga +1/2. Centro: disclinación negativa de carga -1/2. Derecha: dislocación. Este último defecto es menos energético que las disclinaciones dado que solo rompe el orden traslacional.</i>	138
Figura VI.12	<i>Esquema mostrando el circuito de Burgers que permite establecer la magnitud, dirección y sentido del vector de Burgers \mathbf{b}. (a) sistema que contiene una dislocación. (b) red modelo donde el vector de Burgers se encuentra indicado con una flecha verde. Notar que el sentido del vector depende de la definición del sentido de rotación alrededor del circuito.</i>	139
Figura VI.13	<i>Expulsión de dislocaciones del sistema de inestabilidades elásticas. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-100.</i>	139
Figura VI.14	<i>Aniquilación de dislocaciones en sistemas redes modelo de PDMS recubiertos con películas de Au. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 100x para la muestra 00-F4-75.</i>	140
Figura VI.15	<i>Imágenes de microscopía óptica de redes de PDMS recubiertas con oro hinchadas con aceite de silicona, con diferente funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento: (a) $f = 3,00$, (b) $f = 3,25$, (c) $f = 3,50$, (d) $f = 3,75$, y (e) $f = 4,00$. (f) Imagen del logaritmo de la potencia espectral de la Transformada de Fourier mediante la cual se pudo calcular la longitud de onda de la red de la imagen (a).</i>	141
Figura VI.16	<i>Módulo de almacenamiento de equilibrio a baja frecuencia para redes modelo de PDMS (izq.) y funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento (der.) en función de la longitud de onda de las inestabilidades elásticas generadas en las redes de PDMS recubiertas con una película de oro.</i>	142
Figura VI.17	<i>Módulo de almacenamiento de equilibrio a baja frecuencia para redes modelo de PDMS, calculado utilizando ecuación VI.1, en función de la longitud de onda de las</i>	143

inestabilidades elásticas generadas en las redes de PDMS recubiertas con una película de oro.

- Figura VI.18** *Imágenes de microscopia de fuerzas atómicas (AFM) de redes de PDMS recubiertas con oro hinchadas con aceite de silicona para redes 00-F4-00. a) Vista superior, área de 100x100 (μm^2), b) Perfiles de altura de las inestabilidades elásticas, c) Imagen 3D del campo estudiado.* 144
- Figura A.1** *(a) Unidad repetitiva de una molécula de polisiloxano, donde R_1 y R_2 representan dos grupos sustituyentes diferentes. (b) Unidad repetitiva de una molécula de poli(dimetilsiloxano) (PDMS).* 158
- Figura A.2** *Diagrama esquemático de los parámetros involucrados en las medidas de viscosidad de corte.* 163
- Figura A.3** *Factor de ajuste en la dirección horizontal a_T en función de la inversa de la temperatura absoluta. $T_0 = 333$ K. Símbolo: (O) Datos experimentales. La línea sólida corresponde al ajuste mediante la ecuación WLF (ec. A.13) y la línea punteada al ajuste obtenido mediante la ecuación tipo Arrhenius (ec. A.12).* 167
- Figura A.4** *Factor de ajuste en la dirección vertical b_T en función de la temperatura absoluta. $T_0 = 333$ K. Símbolo: (O) Datos experimentales. La línea sólida corresponde al ajuste dado por $b_T = T_0/T$.* 167
- Figura A.5** *Esquema de una molécula seleccionada al azar.* 177

Índice de Tablas

		Pág.
Tabla III.1	Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS	58
Tabla III.2	Nomenclatura y composiciones iniciales de redes modelo de PDMS	59
Tabla III.3	Principales Características de las redes modelo de PDMS	60
Tabla III.4	Parámetros de las redes modelo de PDMS relacionados con las teorías de elasticidad de las gomas	65
Tabla III.5	Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS	71
Tabla IV.1	Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS con cadenas pendientes	81
Tabla IV.2	Nomenclatura y composiciones iniciales de redes modelo de PDMS con cadenas pendientes	82
Tabla IV.3	Principales Características de las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes	83
Tabla IV.4	Parámetros relacionados con las teorías de elasticidad de las gomas en redes modelo de PDMS con cadenas pendientes	88
Tabla IV.5	Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS con cadenas pendientes	93
Tabla V.1	Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas	106
Tabla V.2	Nomenclatura y composiciones iniciales de redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas	106
Tabla V.3	Principales Características de las redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas	107

Tabla V.4	Parámetros relacionados con las teorías de elasticidad de las gomas en redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas	110
Tabla V.5	Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas	116
Tabla VI.1	Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS	126
Tabla VI.2	Nomenclatura y composiciones iniciales de redes modelo de PDMS utilizadas en los sistemas PDMS/Au	126
Tabla A.1	Propiedades de los PDMS que no dependen significativamente del peso molecular	159
Tabla A.2	Constantes características de la dependencia de a_T	166

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1 INTRODUCCIÓN GENERAL

Un polímero es una macromolécula formada por la unión repetitiva, mediante enlaces covalentes, de unidades pequeñas de agrupaciones atómicas denominadas unidades monoméricas o monómeros, formando cadenas largas y flexibles, que puede variar de decenas hasta millares de átomos de longitud. La palabra polímero se deriva del griego *poli* y *meros*, que significan mucho y partes respectivamente. Las principales características que sirven para diferenciar los tipos de polímeros y determinar su aplicación final se encuentran altamente influenciadas por la estructura molecular, los grupos funcionales presentes, las fuerzas intermoleculares (entre moléculas) e intramoleculares (dentro de cada molécula individual).

Aunque los polímeros han estado presentes en la historia del hombre desde sus inicios, la ciencia de la obtención de polímeros vio la luz a finales del siglo XIX. Desde el principio de la humanidad, el hombre convivía diariamente con polímeros y los manipulaba en sus alimentos: las proteínas de las carnes eran degradadas a través de cocción o envejecimiento, la albumina de huevo se desnaturalizaba calentándose o agregándole vinagre. Con el paso del tiempo las civilizaciones aprendieron a procesar, teñir y tejer fibras proteicas naturales, como la seda y la lana, y fibras de hidratos de carbono, como el lino y algodón. Un ejemplo del uso de elastómeros naturales lo dio la civilización Azteca al utilizar la savia extraída del árbol *Hevea Brasiliensis* [1,2], mejor conocido hoy en día como árbol de caucho, para fabricar artículos elásticos e impermeabilizar tejidos.

Los polímeros adquirieron un rol más importante y definitorio a partir de la formulación y obtención de los primeros polímeros sintéticos. Esta nueva era se vio protagonizada por figuras como Wöhler [3], quien sintetizó urea partiendo de compuestos inorgánicos en 1828; Charles Nelson Goodyear [2], quien transformó el caucho de la *Hevea* en un elastómero de utilidad (caucho vulcanizado) o un plástico termoestable (ebonita) calentándolo con cantidades pequeñas o grandes de azufre, respectivamente; Schönbein [4], quien combinó celulosa con ácido nítrico obteniendo nitrato de celulosa, reactivo utilizado en 1846 por Menard para fabricar colodión [5] disolviendo el ácido nítrico en etanol y éter etílico; Parks y Hyatt [4,5] utilizaron el colodión para obtener el primer termoplástico artificial llamado celuloide; y Chardonnet [4] utilizaría este último para fabricar seda artificial. A pesar de ser hallazgos significativos en la ciencia de los polímeros, ninguno de estos científicos sabía que era un polímero, y por lo tanto, no tenían una comprensión clara de la magnitud y complejidad de sus descubrimientos. Fue hasta 1910 que Baekeland [5,6]

incorporó el concepto de funcionalidad en su trabajo experimental, utilizando cantidades controladas de fenol y formaldehído produjo resinas termoplásticas que podían ser convertidas en plásticos termoestables, mejor conocida como baquelita y considerara el primer plástico verdaderamente sintético. Para la Primera Guerra Mundial ya se podía encontrar una variedad de polímeros sintéticos a disposición del público.

Las macromoléculas seguían siendo desconocidas por la comunidad científica a pesar de su desarrollo a nivel industrial. A partir de la Primera Guerra Mundial se desarrollaron investigaciones fundamentales para tener la comprensión necesaria que llevaría la ciencia de los polímeros a una escala mundial. El premio Nobel Hermann Staudinger y Fritsch [7] demostraron que los polímeros naturales y sintéticos eran moléculas de cadena larga con grupos terminales característicos, y de esta manera introdujeron el término macromolécula, Meyer y Mark [8,9] utilizaron técnicas de rayos X para determinar las dimensiones de los cristales de celulosa y la estructura del caucho natural, y Carothers [10-12] sintetizó las poliamidas que se conocen con el nombre genérico de Nylon. Gracias a los esfuerzos de estos científicos se adicionaron conceptos fundamentales a la ciencia de las macromoléculas para el desarrollo de la producción en masa de polímeros en la Segunda Guerra Mundial.

Desde ese momento histórico, la ciencia de los polímeros ha tenido una evolución constante y significativa. Hoy en día la industria de los polímeros es una de las que reporta mayor crecimiento alrededor del planeta debido a la multiplicidad de aplicaciones que se encuentran ligadas a la cotidianidad del hombre y le proporcionan una mejor calidad de vida. Entre los polímeros, los elastómeros entrecruzados conforman uno de los grupos más importante debido a sus diversas características, conferidas por la unión de largas cadenas de polímero formando una red tridimensional: poseen mejor estabilidad térmica, son insolubles, resisten grandes deformaciones reversibles, tienen una limitada capacidad de hinchamiento por solventes.

El conocimiento de la estructura y propiedades en las redes poliméricas constituye un problema de gran interés científico y tecnológico, que no solo puede llevar a mejorar varias propiedades de los elastómeros ya conocidas sino también al desarrollo de nuevos materiales con otras propiedades. Por otro lado, la utilización eficiente de cualquier material polimérico requiere de una información detallada de su estructura molecular. En su forma más útil, esta información consiste en relaciones cuantitativas entre las propiedades físicas de interés y las características

estructurales que la determinan. En el caso de los materiales elastoméricos, la característica de importancia es la interconexión entre cadenas poliméricas en una red macroscópica tridimensional [13,14].

Los métodos usados para la síntesis de redes poliméricas comerciales no permiten, en general, un control preciso de la estructura molecular de estos materiales. Los sistemas más utilizados son la copolimerización vía radical, la cual es un proceso básicamente al azar; la síntesis por policondensación involucrando compuestos trifuncionales o multifuncionales para lograr entrecruzamientos; o el proceso de vulcanización sobre moléculas lineales primarias. En todos los casos los entrecruzamientos ocurren al azar y la longitud de las cadenas elásticamente activas varía dentro de amplios límites para una muestra dada. Es imposible conocer con cierta exactitud el número total de puntos de entrecruzamiento generados y se tiene muy poca o casi ningún tipo de información acerca de otros factores estructurales como cadenas pendientes, lazos o dobles conexiones, los cuales actúan como defecto de las mismas [13,15,16]. Adicionalmente, las teorías que intentan modelar el comportamiento de los polímeros entrecruzados se basan en un número de hipótesis que no resultan válidas para las redes antes mencionadas [13]. Las denominadas redes ideales deben satisfacer las siguientes condiciones:

- Consistir solamente en cadenas elásticamente activas que obedezcan a una estadística Gaussiana.
- Poseer una funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento conocida y constante en toda la red.

Debido a lo anterior, se han desarrollado en varios laboratorios síntesis de redes poliméricas bien definidas de modo tal de acercarse lo más posible a la idealidad. El principio se basa en separar el proceso de polimerización del correspondiente a la reacción de formación de la red. Como una primera etapa se preparan polímeros precursores lineales, los cuales tienen grupos reactivos en sus extremos (polímeros telequéricos). Estos polímeros son caracterizados desde el punto de vista de su masa molar, polidispersión y grado de funcionalización de los extremos reactivos antes de la reacción de entrecruzamiento. En una segunda etapa estos prepolímeros se hacen reaccionar con un entrecruzante para generar redes modelo [17-21].

Un problema fundamental al momento de caracterizar las redes obtenidas radica en que el producto obtenido es insoluble, por lo que un polímero entrecruzado

impone un obstáculo insalvable a la mayoría de los métodos de análisis. Una de las pocas herramientas disponible para el adecuado estudio de la estructura molecular después de la gelificación es el modelamiento matemático de la reacción de polimerización [22-27].

Uno de los métodos utilizados para la caracterización de redes es el uso de la reología. Las propiedades reológicas de los polímeros entrecruzados o redes tridimensionales dependen, fundamentalmente, de la estructura molecular de las mismas y dichas propiedades son finalmente las que determinan que tipo de aplicación puede darse a un material en particular [28-30]. Muchos investigadores han estudiado la evolución de las propiedades físicas durante la reacción de curado dado que durante la polimerización ocurren cambios drásticos en la estructura molecular que afectan las propiedades mecánicas. En nuestro grupo de trabajo se ha estudiado, durante las últimas décadas [31-38], la influencia de diferentes defectos sobre las propiedades dinámico-mecánicas de redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) mediante la adición de cantidades controladas de defectos previamente caracterizados en las mezclas reactivas. Sin embargo, la funcionalidad del punto de entrecruzamiento es un parámetro estructural de significativa importancia poco estudiado, siendo su análisis de gran interés para la comprensión completa de la relación entre la estructura molecular y las propiedades viscoelásticas de las redes. Por estos motivos la finalidad de esta tesis consiste en el estudio del efecto de la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento en redes modelo de poli(dimetilsiloxano) sobre la estructura molecular de la red y sus propiedades viscoelásticas finales. Adicionalmente, se empleó como herramienta de análisis alternativa a los métodos tradicionalmente usados el estudio de la formación y dinámica de inestabilidades elásticas en sistemas compuestos por redes modelo de poli(dimetilsiloxano) cubiertas con películas nanométricas de oro.

I.2 OBJETIVOS DE LA TESIS

Teniendo en cuenta lo anterior, los objetivos principales que este trabajo desarrolla son:

- Análisis de la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de poli(dimetilsiloxano).

La funcionalidad del punto de entrecruzamiento es uno de los factores que determinan en gran medida la estructura molecular de la red, afectando a su vez las

propiedades viscoelásticas y la generación de defectos intrínsecos no controlados. Para poder analizar la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamientos se sintetizaron redes modelo de PDMS mediante reacción de hidrosililación entre α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano) y entrecruzantes con diferentes funcionalidades promedio. Adicionalmente, se estudió el efecto de cantidades controladas de defectos en estas redes, por lo cual también se sintetizaron redes conteniendo cadenas pendientes y cadenas libre atrapadas de similares características.

- Formación y dinámica de inestabilidades elásticas en sistemas compuestos por redes modelo de poli(dimetilsiloxano) cubiertas con películas de oro

La aplicación de una deformación, mediante la difusión de solvente, en sistemas conformados por redes modelo de poli(dimetilsiloxano) cubiertas con películas nanométricas de oro resulta en la formación de inestabilidades elásticas (arrugas). El análisis de los principales parámetros de las inestabilidades elásticas, como lo son su longitud de onda y amplitud, se puede correlacionar con la estructura molecular de las redes y sus propiedades finales. De la misma manera, se realizó el estudio dinámico de las dislocaciones presentes en las inestabilidades elásticas y su aniquilación mediante del uso de microscopia óptica y microscopia de fuerzas atómicas (AFM).

I.3 ORGANIZACIÓN DE LA TESIS

Con el fin de presentar el trabajo de investigación realizado para el cumplimiento de los objetivos propuestos, la presente tesis se organizó de la siguiente manera:

En una primera parte, el Capítulo II introduce el fundamento teórico de las propiedades viscoelásticas en redes poliméricas mediante una breve descripción de la teoría de elasticidad de las gomas y su evolución desde las teorías clásicas hasta las teorías modernas. Posteriormente, se presenta el principio de formación de inestabilidades elásticas (sistemas y condiciones de proceso) y se detalla el modelo aplicado para el estudio de las propiedades de estos sistemas.

Posteriormente, en los Capítulos III, IV y V se desarrolla el primer objetivo propuesto en este trabajo mediante el análisis de la influencia de la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento en redes de poli(dimetilsiloxano) sin defectos y con cantidades controladas de cadenas pendientes y cadenas libres atrapadas,

respectivamente. Se describen los procedimientos empleados en la síntesis de redes modelo de poli(dimetilsiloxano) y en la caracterización molecular de las mismas por diferentes técnicas; se analizan los resultados obtenidos a través de la caracterización reológica, y se realizan las comparaciones con los modelos teóricos que se aplicaron para cada caso.

El Capítulo VI presenta la formación y dinámica de inestabilidades elásticas en sistemas compuestos por redes modelo de poli(dimetilsiloxano) cubiertas con películas de oro. Se describe la síntesis de las redes utilizando como variable la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento y posteriormente la deposición de la película de oro en atmósfera de argón. Mediante el cambio de presión osmótica, por la difusión cuidadosa de tolueno en cada una de las redes, se generaron inestabilidades elásticas las cuales se analizaron por microscopía óptica y microscopía de fuerza atómica. Finalmente estos resultados fueron correlacionados con los obtenidos en el Capítulo III mediante otros métodos de caracterización.

El resumen de las conclusiones más importantes de la presente tesis y el planteamiento de propuestas para continuar avanzando con el trabajo realizado se encuentran descritos en el Capítulo VII.

Para finalizar, en los apéndices se puede encontrar toda la información adicional con respecto a los polímeros utilizados, técnicas de caracterización empleadas para el análisis de las redes modelo de poli(dimetilsiloxano) obtenidas y modelos matemáticos relevantes para la realización del presente trabajo.

I.4 REFERENCIAS

1. Morgan, K. E. *Ethnobotanical Leaflets* **1999**, 1, 7.
2. Sethuraj, M. R.; Mathew, N. M. *Natural Rubber: Biology, cultivation, and technology*; Elsevier Science Publishers: Amsterdam, **1992**.
3. Hopkins, F. G. *Biochem. J.* **1928**, 22, 1341.
4. Le Couteur, P.; Burreson, J. *Napoleon's Buttons: 17 Molecules that Changed History*; Penguin Group Inc., New York, **2004**.
5. Seymour, R. B.; Carraher, C. E. *Introducción a la Química de los Polímeros*; Editorial Reverté S.A., España, **1995**.
6. Baekeland, L. H. *Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde*; Patent Number 942699, United States Patent Office, New York, **1909**.
7. Staudinger, H., Fritsch, J. *Helv. Chim. Acta* **1922**, 5, 785.
8. Brown, R. M. *Cellulose and Other Natural Polymer Systems: Biogenesis, Structure and Degradation*; Plenum Press, New York, **1982**.
9. Hall, C. *Materials: A Very Short Introduction*; Oxford University Press, Oxford, **2014**.
10. Carothers, W. H. *Alkylene carbonate and process of making it*; Patent Number 1995291, United States Patent Office, New York, **1935**.
11. Carothers, W. H. *Alkylene ester of polybasic acids*; Patent Number 2012267, United States Patent Office, New York, **1935**.
12. Carothers, W. H. *Linear condensation polymers*; Patent Number 2071250, United States Patent Office, New York, **1937**.
13. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1953**.
14. Treloar, L. R. G. *The physics of Rubber Elasticity*, 3rd ed.; Oxford University Press, Oxford, 1975.
15. Dusek, K.; Prins W. *Adv. Polym. Science* **1969**, 6, 1.
16. Graessley, W. W. *Adv. Polym. Science* **1974**, 16, 1.
17. Mark, J. E.; Sullivan, J. L. *J. Chem Phys.* **1977**, 66, 1006.
18. Vallés, E. M.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1979**, 12, 673.
19. Vallés, E. M.; Macosko, C. W. *Rubber Chem. Technol.* **1979**, 49, 1232.
20. Rempp, P.; Herz, J.; Hild, G.; Picot, C. *Pure Appl. Chem.* **1975**, 43, 77.

21. Morton, M.; Fetters, L.J.; Inomata, J.; Rubio, D. C.; Young, R. N. *Rubber Chem. Technol.* **1976**, 49, 303.
22. Villar, M. A., Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Sur, **1991**.
23. Miller, D. R.; Vallés, E. M.; Macosko, C.W. *Polym. Eng. & Sci.* **1979**, 19, 272.
24. Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1982**, 15, 1293.
25. Sarmoria, C.; Vallés, E. M.; Miller, D.R. *Macromolecules* **1990**, 23, 580.
26. Villar, M. A.; Vallés, E. M. *Polymer Bulletin* **1995**, 35, 279.
27. Villar, M. A.; Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1992**, A29 (4 & 5), 391.
28. Urayama, K.; Kawamura, T.; Kohjiya, S. *Polymer* **2009**, 50, 347.
29. Genesky, G. D.; Cohen, C. *Polymer* **2010**, 51, 4152.
30. Yoo, S. H.; Yee, L.; Cohen, C. *Polymer* **2010**, 51, 1608.
31. Vega, D. A.; Villar, M. A.; Alessandrini, J. L.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **2001**, 34, 4591.
32. Villar, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1996**, 29, 4081.
33. Roth, L. E.; Vega, D. A.; Vallés, E. M.; Villar, M. A. *Polymer* **2004**, 45, 5923.
34. Roth, L. E.; Agudelo, D. C.; Ressia, J. A.; Gómez, L. R.; Vallés, E. M.; Villar, M. A.; Vega, D. A. *Eur. Polym. J.* **2015**, 64, 1.
35. Agudelo, D. C.; Roth, L. E.; Vega, D. A.; Vallés, E. M.; Villar, M. A. *Polymer* **2014**, 55, 1061.
36. Vega, D. A.; Villar, M. A.; Vallés, E.M.; Steren, C.A.; Monti, G. A.; *Macromolecules* **2001**, 34, 283.
37. Vega, D. A.; Gómez, L. R.; Roth, L. E.; Ressia, J. A.; Villar, M. A.; Vallés, E. M. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 166002.
38. Acosta, R. H.; Monti, G. A.; Vega, D. A.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; *Macromolecules* **2006**, 39, 4788.

CAPÍTULO II

MARCO CONCEPTUAL

En este capítulo se presenta una introducción a los principales resultados de la literatura referidos a las propiedades viscoelásticas de polímeros y sus potenciales aplicaciones como sustratos viscoelásticos en la formación de inestabilidades elásticas. En primer lugar se presenta una breve introducción sobre las redes de poli(dimetilsiloxano), posteriormente se exhiben los resultados de las teorías clásicas de las gomas y se analizan algunos de los principales modelos teóricos que describen su comportamiento reológico. En la parte final de este capítulo se pueden encontrar los principios fundamentales de la formación de inestabilidades elásticas y sus distintas aplicaciones.

II.1 REDES DE POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS)

El poli(dimetilsiloxano) comúnmente denominado silicona es un polímero con un alto valor en el sector comercial y en diversas áreas de investigación debido a sus propiedades reológicas. El PDMS ofrece una combinación única de propiedades como temperatura de transición vítrea extremadamente baja, resistencia a la oxidación y a altas temperaturas, resistencia química, hidrofobicidad, baja permeabilidad de vapor de agua, fácil acción de liberación, entre otras (Apéndice A.1).

Existen muchas aplicaciones en las cuales estas propiedades son deseables, pero para poder resaltar totalmente sus ventajas, el PDMS necesita ser entrecruzado formando una red. Entre los métodos de síntesis más utilizados para la obtención de redes de PDMS se encuentran la copolimerización vía radical, la síntesis por policondensación involucrando compuestos trifuncionales o multifuncionales para lograr entrecruzamientos, o el proceso de vulcanización sobre moléculas lineales primarias [1-4]. En estos procesos el entrecruzamiento ocurre al azar, con lo cual existen cadenas que no reaccionan o sólo lo hacen parcialmente (Figura II.1). Es imposible conocer con cierta exactitud el número total de puntos de ramificación generados y se tiene muy poca información acerca de otros parámetros estructurales como cadenas pendientes, cadenas sueltas, lazos o dobles conexiones los cuales actúan como defectos de las mismas.

Los defectos presentes en la red, afectan notoriamente las propiedades viscoelásticas de la misma, proporcionando las características que determinarán su aplicación final. Si bien las redes obtenidas mediante estos procesos presentan una dinámica lenta que puede ser útil en diferentes aplicaciones, como en dispositivos supresores de vibración o ruido [5], estas redes no son aptas para realizar estudios de la relación entre la estructura molecular de la red y sus propiedades viscoelásticas

debido a su alto grado de aleatoriedad en parámetros moleculares del material pendiente y soluble, tales como masa molar, distribución de masa molar, grado de ramificación, etc.

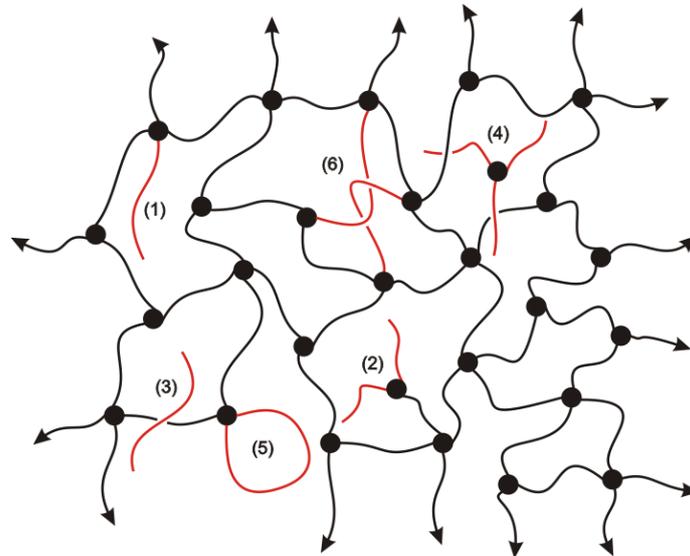


Figura II.1. Estructura molecular final de una red polimérica. Las líneas negras sólidas corresponden a las cadenas elásticamente activas, los círculos representan las uniones químicas y las flechas cadenas que conducen al gel. En el esquema se presentan también algunos defectos estructurales: cadenas pendientes lineales (1) y ramificadas (2), cadenas libres atrapadas lineales (3) y ramificadas (4), lazos (5) y entrelazamientos (6).

Las redes modelo de PDMS sintetizadas a partir de la reacción de polímeros telequéricos de baja dispersión obtenidos por síntesis aniónica permite realizar el estudio de relaciones estructura-propiedades en sistemas donde se conoce la cantidad y tipo de defectos estructurales (cadenas pendientes, lazos, etc.). Al usar este método de síntesis se obtendrán redes con defectos de longitud conocida y uniforme, lo cual permite evaluar de forma precisa la influencia de la concentración y la masa molar de las mismas sobre las propiedades dinámico-mecánicas [6-15], probar las diferentes teorías de elasticidad de las gomas y la contribución de los entrelazamientos en el módulo elástico [16-18]. También son utilizadas para analizar el efecto del material soluble y pendiente en la dinámica de la red.

II.2 PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE REDES

Las teorías y modelos propuestos para explicar las propiedades visco-elásticas de polímeros han sido generadas en respuesta a la necesidad de explicar el comportamiento de aquellos materiales que tienen propiedades de flujo y deformación que difieren de los materiales elásticos (sólidos) o viscosos (líquidos). En

la deformación de un sólido, los átomos son desplazados de sus posiciones de equilibrio por fuerzas de carácter local. En los líquidos ordinarios, el flujo viscoso que se produce al aplicar una tensión, refleja la redistribución de moléculas alrededor de una molécula dada. En los dos casos las fuerzas relevantes y procesos de ajuste son enteramente de carácter local. En cambio en los polímeros los procesos de ajuste son de carácter mesoscópico y el comportamiento dominante es el viscoelástico. La única forma de que una molécula polimérica pase de una configuración a otra, es por medio de la deformación de los enlaces covalentes entre las unidades repetitivas que conforman su cadena. De esta forma, dada una tensión, existen en el material dos órdenes de respuesta característica. A escala local los reordenamientos son relativamente rápidos; sin embargo los mismos deben propagarse por toda la molécula para obtener una nueva configuración a escala mesoscópica. Esto da lugar a que el cambio de la configuración de la molécula a nivel macroscópico sea lento. Entonces es claro que si la perturbación externa actúa durante un corto tiempo, tal que la molécula no alcanza un reordenamiento a escala mesoscópica, la respuesta del material será fundamentalmente elástica. Por el contrario, si la perturbación es aplicada durante un tiempo relativamente grande, tal que la molécula alcanza otra configuración mesoscópica, entonces la respuesta del material será de tipo viscosa. En este último caso decimos que la perturbación dura lo suficiente para dar tiempo a que el material fluya.

II.2.1 Elasticidad de las gomas

El fenómeno conocido como “elasticidad de las gomas” se refiere fundamentalmente a la capacidad que presentan los materiales entrecruzados de resistir y recuperarse ante una deformación producida por una fuerza externa [19]. Este comportamiento distintivo de las gomas surge en primer lugar, como consecuencia de que las mismas estas constituidas por largas cadenas de polímero amorfo, las cuales poseen un alto grado de flexibilidad y movilidad. Esto permite que las cadenas pueda asumir un gran número de reordenamientos espaciales, dando origen así a la alta extensibilidad que presentan. La recuperación elástica de una goma es debida a una segunda característica de estos materiales y que es atribuible a que las cadenas de su estructura molecular están unidas entre sí formando una red. Esto le confiere al material ciertas características de un sólido, impidiendo fundamentalmente que las cadenas se deslicen, unas respecto de las otras, de manera irreversible durante la deformación [19-23]. Los puntos de

entrecruzamiento, o de unión entre las cadenas de esta red tridimensional, pueden ser enlaces químicos o agregados físicos, como por ejemplo los dominios vítreos en copolímeros en bloques.

Otra condición necesaria para que exista elasticidad en estos materiales es que las interacciones entre las cadenas poliméricas sean débiles. Las moléculas deben estar relativamente libres para moverse reversiblemente unas respecto de otras, lo cual implica, que las atracciones intermoleculares, conocidas como fuerzas secundarias o de Van der Waals, deben ser pequeñas. De esto se desprende que un requisito fundamental es que el material posea un grado de cristalinidad nulo o apreciablemente bajo, y que esté además por encima de su temperatura de transición vítrea.

Como consecuencia de estas condiciones un elastómero o goma puede ser extendido aproximadamente hasta 10 veces su longitud original al aplicársele una fuerza externa. Cuando se elimina dicha fuerza el material rápidamente recobrará sus dimensiones originales en un intento por recuperar la entropía perdida en el proceso de deformación, sin generar una deformación no-recuperable. Por otro lado, es importante notar que la elasticidad de las gomas es completamente diferente a la de los sólidos cristalinos. A diferencia de la mayoría de ellos, el módulo elástico de las gomas crece con la temperatura y es aproximadamente proporcional a la temperatura absoluta.

Todas estas características pueden ser descriptas si se asume que la elasticidad de las gomas es debida al movimiento térmico de las cadenas poliméricas [19-29].

II.2.1.1 Enfoque Termodinámico

Uno de los ensayos más sencillos para estudiar el comportamiento viscoelástico de las gomas es el ensayo de deformación uniaxial. Este ensayo consiste en deformar una red desde una magnitud lineal L hasta una longitud $L+\Delta L$ y determinar cuál es la fuerza restauradora en función de la temperatura a presión constante [20,29].

Si se asume que el proceso es reversible, combinado con el primer y segundo principio de la termodinámica, se tiene:

$$dU = T dS - dW \quad \text{II.1}$$

donde U es la energía libre, T es la temperatura absoluta, S la entropía y W el trabajo realizado por el sistema.

Si la goma se deforma bajo tensión una cantidad dL , ejerciendo una fuerza restitutiva f_e , el trabajo realizado estará dado por:

$$dW = P dV - f_e dL \quad \text{II.2}$$

donde P es la presión y V el volumen. Generalmente, para redes poliméricas el término $P dV$ es despreciable frente a $f_e dL$ y por lo tanto, puede ser excluido en el desarrollo. A presión constante, es más conveniente trabajar con la entalpía, definida como $H = U + P V$. Diferenciando y reemplazando en la ecuación II.1 se obtiene:

$$f_e = \left(\frac{\partial H}{\partial L} \right)_{T,P} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T,P} \quad \text{II.3}$$

Entonces, la fuerza de restitución aparece como consecuencia de los cambios de entalpía y entropía que produce un cambio en la longitud.

A partir de la ecuación II.3 y utilizando una de las relaciones de Maxwell se tiene:

$$\left(\frac{\partial f_e}{\partial T} \right)_{P,L} = \left(\frac{f_e - (\partial H / \partial L)_{T,P}}{T} \right) \quad \text{II.4}$$

Experimentalmente a bajas deformaciones se encuentra que:

$$f_e - (\partial H / \partial L)_{T,P} < 0 \quad \text{II.5}$$

sin embargo, a elevadas deformaciones el signo de la desigualdad se invierte. Este cambio es conocido como “fenómeno de inversión termoelástico”. A elevadas deformaciones el término $(\partial H / \partial L)_{T,P}$ se hace despreciable frente a f_e entonces:

$$f_e = T \left(\partial f_e / \partial T \right)_{P,L} = - T \left(\partial S / \partial L \right)_{T,P} \quad \text{II.6}$$

es decir, que la fuerza de restitución de la red es proporcional a la temperatura absoluta y es gobernada por el cambio de entropía [29].

Sin embargo, es importante destacar que experimentalmente para grandes deformaciones (superiores al 10 %) el término $(\partial H / \partial L)_{T,P}$ generalmente no puede despreciarse y la ecuación II.4 no refleja el comportamiento mencionado. Esto se debe

a que algunos elastómeros cristalizan a elevadas deformaciones y el término anterior cobra importancia.

II.2.1.2 Aspectos Moleculares de la Elasticidad de las Gomas

La elasticidad de las gomas es un fenómeno que ha atraído la atención de muchos investigadores desde los comienzos mismos de la ciencia de los polímeros. Aunque la naturaleza entrópica de este comportamiento fue determinada tiempo atrás, quedan aun incógnitas sin resolver en el ámbito científico y tecnológico. En general, la física de la elasticidad de las gomas se caracteriza por una gran variedad de conceptos y modelos aproximados. No obstante, en el curso de las últimas décadas se han llevado a cabo una importante cantidad de trabajos orientados a verificar la fundamentación molecular de dichos conceptos y modelos.

A grandes rasgos, las teorías moleculares de la elasticidad de las gomas se han ido desarrollando a lo largo de dos líneas bien marcadas. La primera de ellas está basada en mecanismos estadísticos concentrándose principalmente en la topología de la red, en la determinación del comportamiento tensión-deformación, en el número de puntos de unión efectiva, y en la contribución de los entrelazamientos atrapados. La mayoría de los esfuerzos experimentales que se han llevado a cabo se enfocaron hacia la verificación de los conceptos surgidos de este primer enfoque. Es importante notar que en este tratamiento la estructura química de las cadenas que componen la red no es considerada importante, sólo la naturaleza topológica de la red es relevante [20,21]. Por el contrario, en el segundo enfoque son consideradas de relevancia la estructura química y las características conformacionales de las cadenas que componen la red. A partir de este enfoque los desarrollos teóricos y experimentales no han recibido mucha atención a excepción de los estudios realizados sobre birrefringencia y termoelasticidad [30-32].

Para comprender como está asociado el movimiento térmico de las cadenas poliméricas a la elasticidad, y poder establecer una relación entre el número de configuraciones que adquieren y la deformación aplicada, se debe considerar en principio la tensión producida sobre una cadena ideal cuando se la deforma por sus extremos. Para ello, se considera que la cadena está formada por N segmentos y además que un extremo se halla en el origen y otro en la posición \mathbf{r} (Figura II.2) La mayoría de las teorías moleculares están basadas en la distribución Gaussiana de las distancias vectoriales extremo-extremo \mathbf{r} de las cadenas que componen la red (habitualmente denominadas subcadenas), tanto en el estado deformado como sin

deformar [19-21]. Para esta aproximación, la probabilidad $W(\mathbf{r}) dx dy dz$ de que un extremo de la subcadena este en el origen y el otro dentro de un volumen infinitesimal $dV = dx dy dz$ se puede estimar satisfactoriamente por la siguiente función Gaussiana [33]:

$$W(\mathbf{r}) dx dy dz = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-3 r^2}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right) dx dy dz \quad \text{II.7}$$

En esta ecuación, $\langle r^2 \rangle_0$ representa la distancia cuadrática media entre los extremos de cadena que componen la red en el estado no deformado.

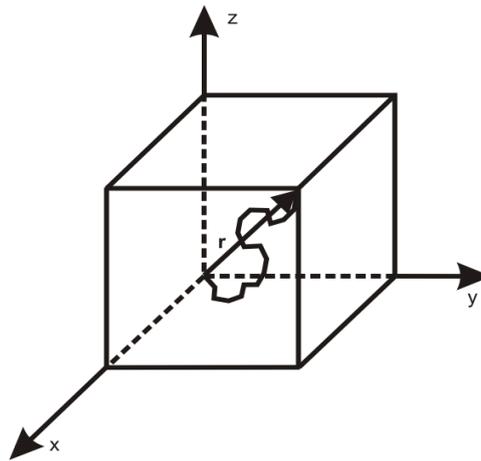


Figura II.2. Esquema de una subcadena ideal formada por N segmentos de longitud b . \mathbf{r} representa la distancia vectorial entre los extremos de la cadena.

Luego, la energía libre elástica de una cadena Gaussiana, A_{el} , se relaciona con la distribución de probabilidades $W(\mathbf{r})$ por medio de la siguiente expresión termodinámica [21]:

$$A_{el} = -k T \ln W(\mathbf{r}) + C(T) = \left(\frac{3 kT}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right) r^2 + A^*(T) \quad \text{II.8}$$

donde $C(T)$ y $A^*(T)$ son parámetros que varían solamente con la temperatura T , y k es la constante de Boltzmann.

La ecuación II.8 representa la energía libre elástica para una subcadena Gaussiana con extremos fijos separados a una distancia \mathbf{r} . La tensión promedio requerida para mantener los extremos de dicha subcadena en su posición original queda definida por medio de la siguiente ecuación [1,33]:

$$f = \left(\frac{\partial A_{el}}{\partial \mathbf{r}} \right)_T = \left(\frac{3 k T}{\langle r^2 \rangle_0} \right) \mathbf{r} \quad \text{II.9}$$

Como se puede apreciar en la ecuación II.9, la tensión actuante sobre el polímero surge debido a un cambio de entropía. Por lo tanto, si los extremos de la cadena de un polímero son tensionados, el número de configuración accesible disminuye y la tensión actúa retornando al polímero a su configuración de equilibrio (estado de máxima entropía).

Por otro lado, la ecuación II.9 muestra que cada subcadena de la red se comporta como un resorte de constante elástica K [24]:

$$K = \frac{3 k T}{N b^2} \quad \text{II.10}$$

en donde $N b^2 = \langle r^2 \rangle_0$ si se considera a la subcadena de la red formada por una serie de N enlaces de longitudes b unidos entre sí en una secuencia lineal sin restricciones en los ángulos entre los enlaces sucesivos, y en ausencia de volumen excluido. Bajo estas suposiciones, el tamaño de este “resorte” es $\sqrt{N} b$ en el estado de equilibrio y $N b^2$ cuando la cadena polimérica se halla completamente elongada. Por consiguiente, e idealmente, el material puede ser extendido \sqrt{N} veces y la máxima extensión puede ser notoriamente importante si N es muy grande [33]. Esta característica distintiva explica porque las gomas pueden extenderse varias veces su longitud de equilibrio sin fracturarse.

Finalmente, estos resultados pueden ser fácilmente extrapolados a todas las subcadenas que componen la red. De esta manera, la energía libre elástica total de la red, ΔA_{el} , relativa al estado no deformado se determina sumando la ecuación II.8 sobre las n_c subcadenas que componen al elastómero [21]:

$$\Delta A_{el} = \frac{3 k T}{2 \langle r^2 \rangle_0} \sum_{n_c} (r^2 - \langle r^2 \rangle_0) = \frac{3 n_c k T}{2} \left(\frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r^2 \rangle_0} - 1 \right) \quad \text{II.11}$$

donde, $\langle r^2 \rangle = \sum r^2 / n_c$ es la distancia cuadrática media entre los extremos de cadena que componen la red en el estado deformado. Luego sustituyendo,

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad \text{II.12}$$

en la ecuación II.11 y teniendo en cuenta que las conformaciones que adquieren las cadenas son isotrópicas en el estado no deformado:

$$\langle r^2 \rangle_0 = \langle x^2 \rangle_0 + \langle y^2 \rangle_0 + \langle z^2 \rangle_0 = 3\langle x^2 \rangle_0 = 3\langle y^2 \rangle_0 = 3\langle z^2 \rangle_0 \quad \text{II.13}$$

la energía libre elástica total de la red queda representada por la siguiente expresión:

$$\Delta A_{el} = \frac{n_c kT}{2} \left[\frac{\langle x^2 \rangle}{\langle x^2 \rangle_0} + \frac{\langle y^2 \rangle}{\langle y^2 \rangle_0} + \frac{\langle z^2 \rangle}{\langle z^2 \rangle_0} - 3 \right] \quad \text{II.14}$$

Las dimensiones cuadráticas medias que aparecen en la ecuación II.14 corresponden a distancias de ordenes moleculares. Por lo cual, para poder expresar la energía libre elástica de una red desde el punto de vista del estado macroscópico de la deformación, se deben realizar algunas suposiciones que relacionen las dimensiones moleculares de la cadena con la deformación macroscópica.

Por otro lado, el estado macroscópico de la deformación se lo puede caracterizar fácilmente considerando la deformación de un prisma rectangular, con relaciones de deformación λ_x , λ_y y λ_z a lo largo de las tres direcciones principales x, y, z, respectivamente, como:

$$\lambda_x = \frac{L_x}{L_{x0}} \quad \lambda_y = \frac{L_y}{L_{y0}} \quad \lambda_z = \frac{L_z}{L_{z0}} \quad \text{II.15}$$

donde L_{x0} , L_{y0} y L_{z0} son los lados del prisma antes de la deformación, y L_x , L_y y L_z son los lados correspondientes al estado deformado.

II.2.1.3 Teorías Moleculares de la Elasticidad de las Gomas

Las teorías moleculares de la elasticidad de las gomas pueden ser discutidas y/o agrupadas convenientemente bajo dos categorías: (i) las teorías clásicas, comprendiendo los modelos de red fantasma y afín introducidos entre los años 1934 y 1943, y (ii) las teorías modernas, presentadas a lo largo de estos últimos 30 años.

La denominación de “teorías clásicas” es usada en la descripción de los modelos de red fantasma y afín, debido a que estos son de gran sencillez conceptual y por la condición de los mismos como sistemas de referencia de los últimos tratamientos teóricos.

II.2.1.3.1 Teorías Clásicas

MODELO DE RED AFÍN

Uno de los primeros supuestos concernientes a la interpretación de la deformación molecular en las redes fue considerar que, durante la deformación, los puntos de entrecruzamiento se mueven de manera afín con la deformación macroscópica [28]. Con lo cual, el vector extremo-extremo \mathbf{r} también sufre una deformación afín que puede ser representada de la siguiente manera:

$$\langle x^2 \rangle = \lambda_x^2 \langle x^2 \rangle_0 \quad , \quad \langle y^2 \rangle = \lambda_y^2 \langle y^2 \rangle_0 \quad \text{y} \quad \langle z^2 \rangle = \lambda_z^2 \langle z^2 \rangle_0 \quad \text{II.16}$$

luego sustituyendo estas relaciones en la ecuación II.14 se obtiene la expresión correspondiente a la energía libre elástica para la teoría afín:

$$\Delta A_{el,A} = \frac{n_c k T}{2} [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] \quad \text{II.17}$$

En este punto es importante aclarar que un análisis más riguroso en el marco de esta teoría incluye un término logarítmico adicional en la ecuación anterior [19-25], el cual se asocia al cambio de volumen de la red cuando esta se encuentra deformada.

$$\Delta A_{el,A} = \frac{n_c k T}{2} [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] - \frac{2 n_c}{\bar{f}} k T \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \quad \text{II.18}$$

donde V es el volumen de la red, V_0 es el volumen de la red en el estado de referencia en el cual se formó y \bar{f} es la funcionalidad promedio de los puntos de entrecruzamiento.

En las derivaciones anteriores se consideró que las subcadenas de la red mantienen la misma conformación de equilibrio que en solución. Para tener en cuenta el hecho de que la conformación de las subcadenas en ambos estados no tiene por qué ser la misma, se introduce en la expresión matemática de la energía libre elástica el cociente $\langle r^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_s$, donde $\langle r^2 \rangle_s$ es el tamaño cuadrático medio de la subcadena en solución. En la aproximación de red ideal este parámetro es igual a uno, razón por la cual no aparece en los desarrollos anteriores [19]. No obstante, considerando este factor, la expresión de la energía libre elástica dada por la ecuación II.17 queda:

$$\Delta A_{el,A} = \frac{n_c k T}{2} \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_s} \right) [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] \quad \text{II.19}$$

Como se mencionó anteriormente, esta teoría asume que los desplazamientos de los puntos de entrecruzamiento son afines con la deformación macroscópica. Sin embargo, esta suposición representa un comportamiento extremo difícil de alcanzar por sistemas reales.

MODELO DE RED FANTASMA

Una alternativa al modelo de red afín que constituye otro comportamiento extremo es una aproximación que asume que los desplazamientos de las posiciones medias de los puntos de entrecruzamiento son afines con la deformación macroscópica, pero la posición de los mismos fluctúa alrededor de un valor medio de equilibrio. Además, se considera que estas fluctuaciones son independientes de la deformación de la red y permiten a los puntos de entrecruzamiento acomodarse de manera tal de minimizar la energía del sistema, sujeto a la restricción impuesta por la deformación externa. A este tratamiento se lo conoce como teoría afín con fluctuaciones o “teoría fantasma”. En este modelo la ecuación que describe el comportamiento de la energía libre elástica ante una deformación tiene la siguiente forma [25]:

$$\Delta A_{el,F} = \frac{n_c k T}{2} \left(1 - \frac{2}{\bar{f}} \right) \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_s} \right) [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] \quad \text{II.20}$$

En la literatura a este último enfoque y a la aproximación de modelo de red afín se los suele llamar teorías fantasmas debido a que no se le asigna característica material a las cadenas. Esto implica suponer que las subcadenas de la red pueden pasar unas a través de las otras como si fueran elementos inmateriales, adoptando todas las conformaciones posibles independientemente de las conformaciones de las cadenas vecinas. Por lo tanto, en la práctica dichas teorías representan situaciones límites difíciles de alcanzar. Las redes reales presentan un comportamiento intermedio que puede ser representado por la siguiente expresión:

$$\Delta A_{el} = \frac{g n_c k T}{2} \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{\langle r^2 \rangle_s} \right) [\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3] \quad \text{II.21}$$

donde la cantidad g es un número cercano a la unidad, y es conocido en la literatura como “*front factor*” [26].

TEORÍAS NO GAUSSIANAS

La mayoría de las teorías moleculares están basadas en la distribución Gaussiana de la distancia vectorial extremo-extremo r de las subcadenas que componen la red. Esta distribución, sin embargo, no es adecuada para modelar el comportamiento elástico en todas las redes. Dos buenos ejemplos en donde no es conveniente emplear la distribución Gaussiana se dan cuando las cadenas de la red son muy cortas o se encuentran cerca del límite de su extensibilidad [20,21]. Las teorías no Gaussianas que han sido desarrolladas hasta el presente para tales casos pueden ser analíticas, involucrando una generalización o modificación del límite Gaussiano, o numéricas como ocurre en la mayoría mediante el empleo de simulaciones de tipo Montecarlo o de dinámica molecular [1].

II.2.1.3.2 Teorías Modernas

Bajo la denominación de “modernas” se designan a las teorías de la elasticidad de las gomas introducidas a partir del año 1975 en adelante. Las mismas dan cuenta de los desacuerdos existentes entre los datos experimentales y las predicciones teóricas obtenidas a partir de los modelos clásicos (modelos de red afín y fantasma). Como se mencionó en el punto anterior, estos modelos incorporan importantes simplificaciones; una de ellas, y la menos realista, es considerar que las cadenas son libres de moverse sin ningún tipo de restricciones, ni de las cadenas vecinas, ni de las cadenas unidas a sus extremos. Claramente, esta situación es poco razonable ya que una goma es un sistema concentrado en el cual las cadenas están muy próximas unas de otras y, por consiguiente, las restricciones topológicas son importantes. Por lo tanto, las teorías modernas pueden considerarse, esencialmente, como correcciones a los modelos de red fantasma que, por lo general, vienen dadas en forma de una contribución adicional a la energía libre debido a los entrelazamientos moleculares.

La interacción provocada por los entrelazamientos es, quizás, la más importante y está basada en el hecho de que una cadena de polímero no puede atravesar a otra. Por ejemplo, si se observan las dos configuraciones mostradas en la Figura II.3, claramente se puede concluir que la subcadena “A-B” de la Figura II.3(a) nunca va a poder acceder a la configuración mostrada en la Figura II.3(b). Esto sucede porque las cadenas poliméricas tienen carácter material y no pueden

atravesarse unas a otras como fantasmas [34]. Este tipo de restricciones topológicas se denominan entrelazamientos y los modelos que las ignoran se denominan “modelos o teorías fantasmas”.

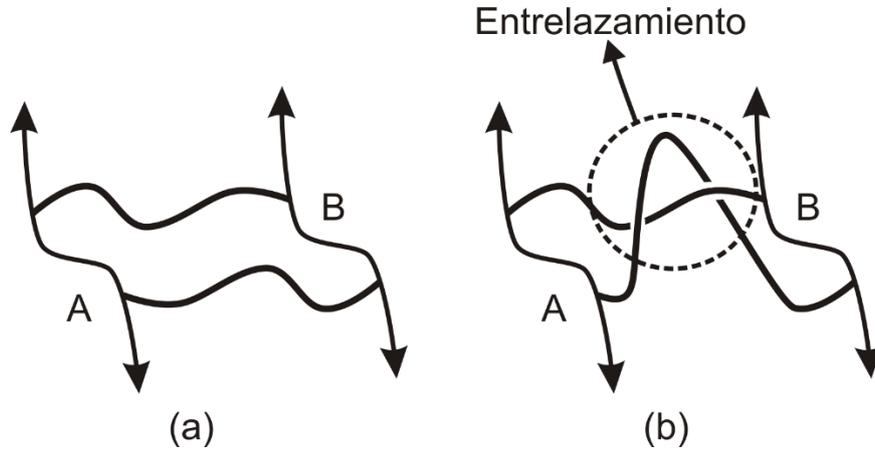


Figura II.3. (a) Esquema de una subcadena de la red no-entrelazada y (b) formando un entrelazamiento. Las cadenas con flechas están conectadas a la red infinita y son consideradas cadenas fijas.

El tratamiento estricto de los entrelazamientos es extremadamente complejo y no tiene, actualmente, una solución rigurosa. Estos están presentes aun en ausencia de efectos de volumen excluido y, aun cuando no pueden ser expresados a través de un potencial de interacción químico, se han desarrollado modelos que permiten tratar el problema en forma teórica, aunque con un conjunto importante de hipótesis simplificadoras [33-46]. Estos modelos pueden ser simplificados, en forma general, bajo tres aproximaciones [14]: modelos de uniones resbaladizas (*slip-link/hoop models*) [35,36] en los cuales el entrelazamiento atrapado se asume como un punto de entrecruzamiento que puede moverse a lo largo de las subcadenas de la red que lo forman; modelos de tubo (*tube/primitive-path models*) en los que cada subcadena de la red está confinada dentro de un “tubo” [37-41] o “camino primitivo” [42,43] formado por las restricciones topológicas de las cadenas vecinas; y modelos de fluctuaciones restringidas (*fluctuation-constraint models*) [44-46] en los cuales el entrelazamiento atrapado actúa limitando la fluctuación térmica de las subcadenas de la red que lo componen.

A continuación, se describen brevemente las características más relevantes de cada una de estas aproximaciones.

MODELOS DE UNIONES RESBALADIZAS (*SLIP-LINK MODELS*)

El concepto de uniones resbaladizas considera las restricciones topológicas como un número n_s de uniones ficticias móviles que unen dos cadenas entrelazándose. Acorde a este mecanismo, esquematizado en la Figura II.4(a), estas uniones pueden deslizarse hasta una distancia d a lo largo del contorno de las cadenas. Debido a esto, la energía libre elástica está determinada por la sumatoria de dos contribuciones: una originada por la presencia de los entrecruzamientos químicos y otra por la existencia de las uniones resbaladizas (entrelazamientos atrapados).

Los primeros en desarrollar un modelo para el cálculo de la energía libre elástica bajo este concepto fueron Ball y col. [35]. La característica de relevancia en dicho modelo es la existencia de tres parámetros desconocidos, cada uno de los cuales está relacionado con las características topológicas de la red y de las uniones deslizantes: n_c el número de cadenas elásticamente activas, n_s el número de uniones resbaladizas, y η un parámetro que determina la capacidad de la unión resbaladiza para desplazarse a lo largo de la cadena entrelazada. Por lo general, la cantidad η puede ser tratada como un parámetro dependiente del sistema, especialmente para la densidad en número de los entrelazamientos [35].

Posteriormente, el modelo de uniones resbaladizas fue tratado en una aproximación matemática más simplificada por Edwards y col. [36]

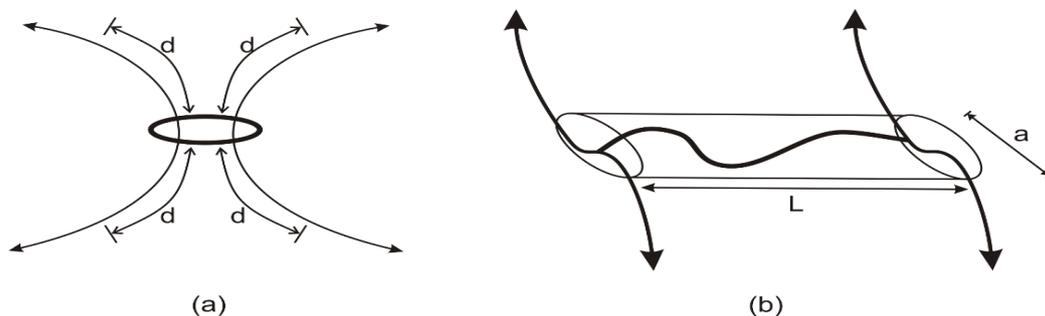


Figura II.4. (a) Modelo de uniones resbaladizas: d representa la distancia promedio del desplazamiento de la unión física. (b) Modelo del tubo: a y L representan el diámetro y la longitud del tubo, respectivamente. En ambos esquemas las cadenas con flechas indican que están conectadas al gel.

MODELOS DEL TUBO (*TUBE MODELS*)

En esta aproximación se considera que cada subcadena de la red está confinada dentro de un tubo formado por las restricciones topológicas originadas por

los entrelazamientos atrapados (Figura II.4(b)). En estos modelos, la determinación de la energía libre elástica se basa en el cálculo del cambio de entropía de la cadena polimérica obligada a moverse dentro del tubo cuando la goma es deformada. En este tratamiento, la energía libre elástica está dada por la suma de dos contribuciones: una correspondiente a las uniones químicas de las cadenas (de forma Gaussiana) y otra que representa la pérdida de grados de libertad de los segmentos de cadena, debido a sus localizaciones espaciales, causado por los entrelazamientos atrapados.

Existen varias versiones de estos modelos [37-43], los cuales difieren entre sí en la predicción de la dependencia de las dimensiones del tubo, en especial del diámetro, con la deformación macroscópica. La siguiente ecuación tipo ley de la potencia es comúnmente empleada para expresar la dependencia del diámetro del tubo con la deformación:

$$a_i = a_0 \lambda_i^{\beta \alpha} \quad (i = x, y, z) \quad \text{II.22}$$

en esta ecuación a_i y a_0 son los diámetros del tubo en la dirección i en el estado deformado y sin deformar, respectivamente. El exponente β correlaciona la deformación macroscópica con la microscópica de la siguiente manera $\lambda_{i,m} = \lambda_i^\beta$ ($0 \leq \beta \leq 1$). Si se asume que las dimensiones de las cadenas se deforman de manera afín con la deformación macroscópica este parámetro es igual a uno. En algunos modelos β puede ir variando desde cero a uno, dependiendo del sistema, de forma tal de considerar una deformación microscópica no afín causada por el efecto de liberación de restricciones (*constrain release*) y/o a reordenamientos globales de los puntos de entrecruzamientos con la deformación [40]. Por otro lado, el exponente α representa la dependencia del diámetro del tubo con la deformación microscópica. Muchos autores asignaron distintos valores a este parámetro, por ejemplo: Edwards [37] estableció un valor de $\alpha = 1$, asumiendo una deformación afín del tubo; Gaylord y col. [39] emplearon $\alpha = -1/2$, asumiendo volumen constante durante la deformación; y Kaliska y col. [40] y Rubinstein y col. [41] derivaron independientemente $\alpha = 1/2$ para el caso de redes ligera o moderadamente entrecruzadas.

MODELOS DE FLUCTUACIONES RESTRINGIDAS (*FLUCTUATION-CONSTRAINT MODELS*)

Al igual que en los dos últimos tratamientos, la energía libre elástica en estos modelos está compuesta por dos términos: uno con características similares al del modelo de red fantasma y otro debido a los efectos causados por las restricciones

topológicas sobre las fluctuaciones de las cadenas y/o de los puntos de entrecruzamiento. Existen varias versiones de los mismos, siendo el más reciente el modelo de restricción difusa (*diffused-constraint model*) desarrollado por Erman y col. [44], en el cual se considera que las restricciones topológicas actúan uniformemente a lo largo de las subcadenas que componen la red. Esta hipótesis es más realista que las propuestas en los modelos previos en donde se asume que las restricciones topológicas afectan únicamente o bien a las fluctuaciones de los puntos de entrecruzamiento químico [45] o a las fluctuaciones de los centros de masa de las subcadenas [46].

Es importante notar que el tratamiento de los entrelazamientos atrapados en los modelos de fluctuaciones restringidas es esencialmente diferente al de los modelos del tubo y de uniones resbaladizas. La diferencia es que en estos dos últimos, los entrelazamientos son considerados directamente como puntos de entrecruzamiento “físicos” que actúan de manera similar a los puntos de entrecruzamiento químicos sobre el módulo de equilibrio. Por el contrario, en los modelos de fluctuación restringida se considera que las restricciones topológicas reducen exclusivamente las fluctuaciones de los puntos de entrecruzamiento químicos y/o de las cadenas de la red. Por consiguiente, los modelos de fluctuaciones restringidas tienden a predecir menores valores del módulo de elasticidad de equilibrio que los modelos del tubo o de uniones resbaladizas [14].

II.2.1.4 Relaciones tensión-deformación para casos particulares

Las características que gobiernan el comportamiento de tensión-deformación de un dado material quedan completamente determinadas por medio de su ecuación constitutiva. Esta relaciona el tensor de tensiones $\sigma_{ij}(t)$ con el tensor gradiente de velocidades $k_{ij}(t)$.

Por otro lado, el trabajo realizado sobre el sistema durante la deformación, cuando el material es deformado bajo la influencia de un tensor de tensiones dado, es igual al cambio de energía libre elástica si dicha transformación se realiza mediante un proceso isotérmico. En estas circunstancias el tensor de tensiones $\sigma_{ij}(t)$ se puede evaluar a partir de la energía libre elástica. En lo que sigue se presentan las ecuaciones constitutivas para dos tipos de flujos simples los cuales ilustran de manera sencilla los conceptos anteriormente mencionados.

EXTENSIÓN UNIAXIAL

La relación entre la tensión y la deformación en este tipo de ensayo puede ser fácilmente entendida si se considera una muestra bajo tensión uniaxial, la cual se esquematiza en la Figura II.5(a). Si el material es elongado una cantidad λ_1 en la dirección z , la condición de volumen constante ($\lambda_{1x} \lambda_{1y} \lambda_{1z} = 1$) requiere que las dimensiones de la red en las direcciones x e y se reduzcan en una cantidad $1/\sqrt{\lambda_1}$. De esto resulta:

$$\lambda_{1x} = \lambda_{1y} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \quad \text{y} \quad \lambda_{1z} = \lambda_1 \quad \text{II.23}$$

Por otro lado, la ecuación de estado que relaciona los componentes del tensor de tensiones en las direcciones principales σ_i , para un material incompresible, está dado por la siguiente relación termodinámica [20]:

$$\sigma_i = \frac{2\lambda_i^2}{V} \left(\frac{\partial \Delta A_{el}}{\partial \lambda_i^2} \right) - P \quad (i = x, y, z) \quad \text{II.24}$$

en la cual P es una presión hidrostática arbitraria. La misma surge como consecuencia directa de asumir incompresibilidad volumétrica (constancia de volumen) e implica que las tensiones normales son, hasta un cierto punto, indeterminadas. El componente σ_i del tensor de tensiones es definido como la fuerza actuante a lo largo de la dirección i por unidad de área deformada, lo cual es equivalente a la tensión normal actuante sobre dicha área.

La ecuación II.24 permite obtener los componentes del tensor de tensiones en las direcciones principales a partir de la energía libre elástica de la red. En este desarrollo para establecer la relación entre la tensión y la deformación aplicada se considera la expresión de la energía libre elástica dada por la ecuación II.21 (con $\langle r^2 \rangle_0 / \langle r^2 \rangle_s = 1$). De esta manera, utilizando los resultados obtenidos en la ecuación II.23 y luego reemplazando en II.24 se llega a:

$$\sigma_x = \frac{g v_c kT}{\lambda_1} - P, \quad \text{II.25}$$

$$\sigma_y = \frac{g v_c kT}{\lambda_1} - P \quad \text{II.26}$$

y

$$\sigma_z = g v_c kT \lambda_1^2 - P \quad \text{II.27}$$

donde $v_c = n_c/V$ es la densidad de cadenas elásticamente activas. Luego si se tiene en cuenta que no actúan fuerzas sobre las paredes laterales de la muestra, es decir $\sigma_x = \sigma_y = 0$, se puede obtener una expresión para la presión hidrostática:

$$P = \frac{g v_c kT}{\lambda_1} \quad \text{II.28}$$

finalmente, la relación tensión-deformación para este tipo de ensayo queda:

$$\sigma_z = g v_c kT \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad \text{II.29}$$

Esta última ecuación indica que la elongación λ_1 puede ser arbitrariamente grande; sin embargo, como se hizo referencia en un principio, una cadena constituida por N segmentos no puede ser extendida a un tamaño mayor que $N b^2$. Por lo tanto, la ecuación II.29 no es válida para grandes deformaciones [20,33]. Para corregir este inconveniente es necesario incluir el efecto de extensibilidad infinita [33].

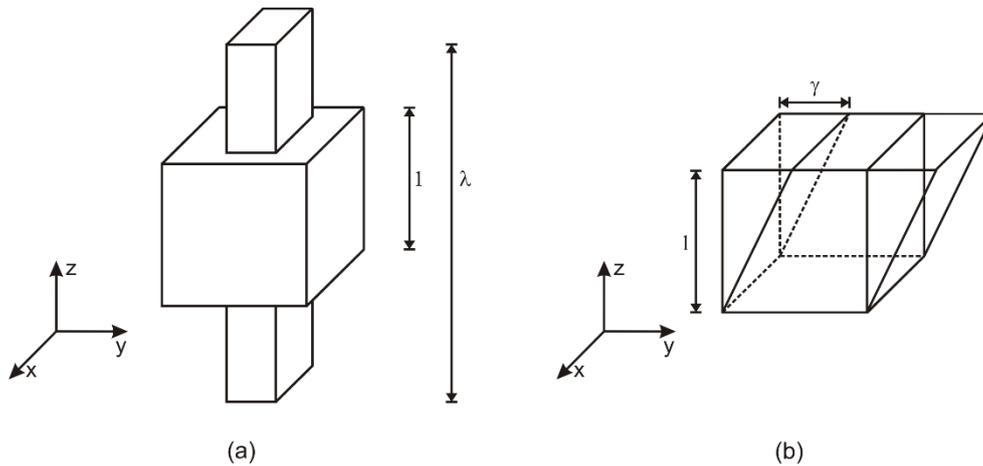


Figura II.5. (a) *Extensión uniaxial* y (b) *Deformación de corte puro*.

DEFORMACIÓN DE CORTE PURO

Consideremos ahora una muestra bajo deformación de corte tal cual se muestra en la Figura II.5(b). En este caso, las relaciones de deformación en las direcciones principales quedan definidas de la siguiente manera:

$$\lambda_{1x} = 1, \quad \lambda_{1y} = \lambda_1 \quad \text{y} \quad \lambda_{1z} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} \quad \text{II.30}$$

Por otro lado, la deformación de corte se puede definir como [20]:

$$\gamma = \lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1} \quad \text{II.31}$$

Nuevamente, si se emplea la expresión correspondiente a la energía libre elástica dada por la ecuación II.21 en la derivación de la relación entre la tensión y la deformación para este tipo de flujo se llega a:

$$\Delta A_{el} = \frac{g n_c k T}{2} \left(\lambda_1^2 - 2 + \frac{1}{\lambda_1^2} \right) = \frac{g n_c k T \gamma^2}{2} \quad \text{II.32}$$

En este ensayo, el único trabajo de deformación que se lleva a cabo es el realizado por la tensión de corte σ_{yz} . Este componente se puede obtener a partir de la energía libre elástica a través de la siguiente expresión termodinámica [20]:

$$\sigma_{yz} = \frac{1}{V} \frac{d \Delta A_{el}}{d \gamma} = g v_c k T \gamma \quad \text{II.33}$$

Luego, teniendo en cuenta que el módulo de corte se define como:

$$G = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\gamma} \sigma_{yz} \right) \quad \text{II.34}$$

y utilizando el resultado obtenido en II.33 resulta:

$$G = g v_c k T \quad \text{II.35}$$

La ecuación II.35 muestra que el módulo de corte resulta proporcional a la densidad de subcadenas v_c y a la temperatura absoluta T [33].

En este punto es importante remarcar que en la determinación de las relaciones de tensión-deformación mostradas previamente, se empleó una expresión de la energía libre elástica dada por las teorías clásicas o fantasmas. A pesar de las simplificaciones en las mismas, los modelos fantasmas describen cualitativamente el comportamiento de los datos experimentales y verifican que la elasticidad de las gomas es de naturaleza entrópica; por este motivo, estos modelos son clásicos dentro de la ciencia de los polímeros.

II.2.2 Comportamiento Viscoelástico

La determinación teórica de la influencia de la temperatura y el tiempo sobre las ecuaciones constitutivas dinámicas en redes permanece actualmente como un problema abierto. Las teorías moleculares actuales relacionan la dependencia temporal de las funciones mecánicas, a los cambios difusivos de las conformaciones de las cadenas sujetas a tensiones externas [47]. A continuación se describe brevemente la dinámica de cadenas lineales libres y de redes.

II.2.2.1 Dinámica de Cadenas Lineales Libres

De acuerdo a uno de los modelos más frecuentemente utilizado en la literatura, el modelo de Rouse [48], el módulo de relajación $G(t)$, el módulo de almacenamiento $G'(\omega)$ y el módulo de pérdida $G''(\omega)$ de un sistema de cadenas aisladas se puede representar como [24]:

$$G(t) = n_c k T \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \text{II.36}$$

$$G'(\omega) = n_c k T \sum_{i=1}^N \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \text{II.37}$$

$$G''(\omega) = n_c k T \sum_{i=1}^N \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \text{II.38}$$

donde n_c es el número de cadenas por unidad de volumen, N es el número de submoléculas por molécula y τ_i los tiempos de relajación característicos:

$$\tau_i = \frac{P \xi_0 \langle r^2 \rangle_0}{24 N^2 \sin^2(\pi/2N)} \quad \text{II.39}$$

donde P es el grado de polimerización, ξ_0 es el coeficiente de fricción monomérico y $\langle r^2 \rangle_0$ es la distancia cuadrática media extremo-extremo de la cadena. En la región terminal (tiempos grandes), para $i < N/5$ la ecuación II.39 se puede aproximar a:

$$\tau_i = \frac{\tau_R}{i^2} \quad \text{II.40}$$

donde τ_R es el tiempo de relajación terminal del modelo de Rouse y está dado por:

$$\tau_R = \frac{P \xi_0 \langle r^2 \rangle_0}{6 \pi^2 k T} \quad \text{II.41}$$

Como $\langle r^2 \rangle_0 \sim P$, el tiempo de relajación terminal τ_1 resulta:

$$\tau_1 \sim M^{\alpha^*=2} \quad \text{II.42}$$

donde M es la masa molecular de la cadena.

Este modelo fue desarrollado inicialmente para polímeros en solución; sin embargo, las características de los movimientos moleculares y los cambios difusivos son análogos en soluciones muy concentradas o incluso en sistemas sin diluir [33]. No obstante, el rango de aplicación del modelo es limitado a masas moleculares suficientemente bajas como para que el polímero no participe de interacciones topológicas con otras cadenas (entrelazamientos).

Por otro lado, cuando la masa molecular del polímero lineal es muy grande los resultados experimentales muestra que el tiempo de relajación escala como $\tau_1 \sim M^{3,3 \text{ a } 3,6}$ y que el módulo de almacenamiento alcanza un valor de equilibrio G_E^0 (módulo de plateau) independiente de la masa molecular de la macromolécula [24,33]. En términos de masa molecular, la transición del exponente α^* de 2 a 3,3 – 3,6 se da para una masa molecular característica M_e , que es interpretada como la masa molecular entre uniones físicas (entrelazamientos). Para masas moleculares $M > 2 M_e$ se forma una red física de cadenas entrelazadas y el movimiento difusivo de la cadena se vuelve mucho más lento.

El cambio del exponente α^* de 2 para cadenas de baja masa molecular a 3,3 - 3,6 para cadenas de alta masa molecular fue explicado mediante el modelo del tubo. En un sistema de macromoléculas fuertemente entrelazado las restricciones topológicas que surgen como consecuencia de que dos cadenas no pueden cruzarse sin romperse, conduce a la formación de un tubo dentro del cual cada cadena realiza movimientos de relajación difusiva (reptación).

De acuerdo al esquema del modelo de reptación, el tiempo de relajación terminal corresponde al tiempo necesario para que los cambios conformacionales de la cadena den origen a la formación de un nuevo tubo, totalmente desvinculado del tubo original (*tube renewal*); de acuerdo a éste modelo el tiempo terminal está dado por $\tau_1 \sim M^3$ [34,49-51].

Por otro lado, el modelo del tubo asume que los movimientos de segmentos de cadenas dentro del tubo pueden ser descriptos por el modelo de Rouse. Para

movimientos de segmentos que involucren desplazamientos del orden del diámetro del tubo, las restricciones topológicas son irrelevantes y se tiene una dinámica de Rouse ($t < \tau_R$ o $M < M_e$).

Si bien el modelo del tubo predice correctamente un módulo de plateau independiente de M , el exponente del tiempo terminal (α^*) resulta 3 en lugar de $\sim 3,3$ (valor experimental); Graessley considera que este sería el resultado experimental en sistemas de extremadamente alta masa molecular, donde los efectos que conducen al exponente $\sim 3,3$ pueden despreciarse. De acuerdo a Graessley, la transición del comportamiento tipo Rouse a la reptación pura es muy suave y esta última podría observarse únicamente en sistemas con masas moleculares superiores a $800 M_e$ [34]. Lamentablemente en la actualidad no se dispone de macromoléculas de esta masa molecular como para verificar esta conjetura (por ejemplo, para poliestireno la masa molecular requerida debería ser superior a $3 \cdot 10^7$ g/mol).

En la zona terminal, el modelo de reptación predice:

$$G(t) = G_E^0 \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{(2p-1)^2} \exp[-t \cdot (2p-1)^2 / \tau_r] \quad \text{II.43}$$

donde τ_r es el tiempo terminal del modelo de reptación, y es descripto por:

$$\tau_r = \frac{a^2 \xi_0 M^3}{\pi^2 k T M_0^2 M_e} \quad \text{II.44}$$

donde a es el diámetro del tubo y M_0 la masa molecular de la unidad monomérica.

II.2.2.2 Dinámica de Redes

Como se observó anteriormente, la unión de diferentes cadenas a través de puntos de entrecruzamiento conduce a un sistema con gran elasticidad, que es capaz de “recordar” a grandes deformaciones el estado adquirido durante la síntesis, aun en la región fuertemente no-lineal.

El comportamiento dinámico de redes con cadenas elásticas de baja masa molecular puede describirse con el modelo de Rouse-Mooney [51]. Este modelo asume que la dinámica es gobernada por una ecuación de Langevin lineal [34], al igual que el modelo de Rouse, pero con otras condiciones de contorno. La diferencia consiste en considerar a las cadenas elásticas de la red como cadenas cuyos extremos se hallan fijos a los puntos de entrecruzamiento. Según este modelo, los tiempos de relajación característicos están dados por:

$$\tau_{RM} = \frac{P \xi_0 \langle r^2 \rangle_0}{6 \pi^2 k T (i-1)^2} \quad \text{II.45}$$

De esta ecuación se observa que para $i = 1$ el tiempo característico se hace infinito. La aparición de este tiempo es debida a la restricción impuesta por los puntos de entrecruzamiento y está relacionado a las propiedades elásticas de equilibrio. También se observa que los tiempos superiores son similares a los de una cadena libre de la misma masa molecular y que presenta la misma ley de escala con la masa molecular ($\tau_{RM} \propto M^2$). En este caso, los módulos están dados por:

$$G(t) = v_c k T \left[1 + \sum_{i=2}^N \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \quad \text{II.46}$$

$$G'(\omega) = v_c k T \left[1 + \sum_{i=2}^N \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right] \quad \text{II.47}$$

$$G''(\omega) = v_c k T \sum_{i=2}^N \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \text{II.48}$$

La discusión anterior es válida para redes con cadenas elásticas de baja masa molecular y sin cadenas pendientes. Si la masa molecular de las cadenas es grande o existen defectos de alto peso molecular ($M > 2 M_e$) tales como cadenas pendientes o sueltas, las propiedades de equilibrio y la dinámica de la red se ven notoriamente afectadas [1].

La interpretación molecular de los procesos de relajación lentos en redes es atribuida, generalmente, a la relajación de las cadenas pendientes en presencia de restricciones topológicas (entrelazamientos). Al igual que para describir la dinámica de cadenas libres atrapadas lineales de alta masa molecular, el modelo del tubo es comúnmente empleado para la representación de este proceso. De acuerdo a de Gennes [53] la relajación viscoelástica de una cadena pendiente dentro de una red entrecruzada ocurre por difusión del extremo libre de la cadena pendiente hacia el origen fijo de la misma (retracción). Este proceso es acompañado, además, por la formación de un lazo no-entrelazado (Figura II.6).

De este modo, el modelo de reptación predice que el tiempo necesario para la renovación del tubo de una cadena pendiente crece exponencialmente con la masa molecular:

$$\tau_p = \tau_0 P^{3/2} \exp[\alpha' P] \quad \text{II.49}$$

donde τ_0 es una función suave de M asociada con el máximo tiempo de relajación en el modelo de Rouse y α' es una constante que depende del número de coordinación de la red [53]. Entonces, si durante la formación de la red queda una apreciable cantidad de material pendiente de alta masa molecular, las propiedades viscoelásticas del sistema se modificarán drásticamente.



Figura II.6. Mecanismo de relajación de una cadena pendiente, de acuerdo a de Gennes [53]. Al difundir el extremo libre de la cadena pendiente hacia el origen de la misma se origina un lazo no-entrelazado.

Basándose en el concepto anterior, se han propuesto diversos modelos teóricos para describir los mecanismos moleculares responsables de las propiedades de no-equilibrio de elastómeros [54-59]. Por lo general, estos modelos atribuyen el comportamiento del módulo de relajación en la zona terminal a la relajación de las cadenas pendientes, y predicen para el mismo un comportamiento tipo ley de la potencia con el tiempo. Sin embargo, estos modelos difieren entre sí debido a que asignan distintas dependencias a dicho exponente con el grado de entrecruzamiento.

En la zona terminal el comportamiento dinámico puede describirse muy bien por medio de la ecuación empírica de Chasset y Thirion [1,54-59]:

$$G(t) = G_\infty \left[1 + \left(\frac{\tau_c}{t} \right)^m \right] \quad \text{II.50}$$

donde $G(t)$ es el módulo de relajación dado a una temperatura de referencia T_0 , G_∞ el módulo de relajación de equilibrio, τ_c y m son parámetros que dependen de las características estructurales de la red.

En lo que se refiere a la dinámica de cadenas libres de alta masa molecular atrapadas en redes, ésta puede ser interpretada en el marco de la teoría de reptación original. Como se mencionó anteriormente, la difusión de una cadena lineal atrapada en una matriz polimérica densa se la suele modelar considerando que la misma puede reptar a través de un tubo hipotético formado por las restricciones topológicas “invariantes”. Como es evidente del concepto mismo del modelo del tubo, una cadena

libre atrapada en una red polimérica, actuando como medio topológico invariante, ofrece un sistema experimental ideal para verificar los resultados obtenidos a partir de esta teoría. Sin embargo, aún permanece incompleta la confirmación experimental de la validación del modelo del tubo original o puro, ya que si bien algunos estudios experimentales sobre la dinámica de cadenas libres atrapadas en redes soportan este modelo [60-69], otros reportan apreciables desacuerdos entre los resultados experimentales y las predicciones teóricas [70-72].

II.3 PRINCIPIOS DE FORMACIÓN Y DINÁMICA DE INESTABILIDADES ELÁSTICAS

La formación de inestabilidades elásticas, comúnmente conocidas como arrugas, es un fenómeno bastante frecuente en la naturaleza, con dimensiones que varían desde kilómetros hasta nanómetros (Figura II.7). Se puede definir arruga como las ondulaciones periódicas producidas sobre una superficie en respuesta a una fuerza compresiva. Durante las últimas décadas se ha visto un creciente interés en el fenómeno de formación y comportamiento dinámico de inestabilidades elásticas y, particularmente, en las múltiples aplicaciones posibles para estos sistemas. A continuación se presentan los principales aspectos sobre el fenómeno, desde la formación de los sistemas y los métodos de generación de las inestabilidades elásticas, hasta la obtención de las expresiones que definen y caracterizan el fenómeno.

II.3.1 Elaboración de inestabilidades elásticas

Los sistemas utilizados en la formación de inestabilidades elásticas se encuentran conformados generalmente por una película delgada de un material rígido sobre un sustrato viscoelástico blando (Figura II.8). Dado que la longitud de onda de las arrugas está determinada por el espesor de la película rígida y las propiedades mecánicas tanto de la película como del sustrato elástico, es importante controlar tanto la fabricación del sistema como el método de inducción del campo compresivo en el mismo. El rango de materiales utilizados para la formación de estos sistemas es tan variado que su valor de módulo de Young abarca 7 órdenes de magnitud (Figura II.9) [73].

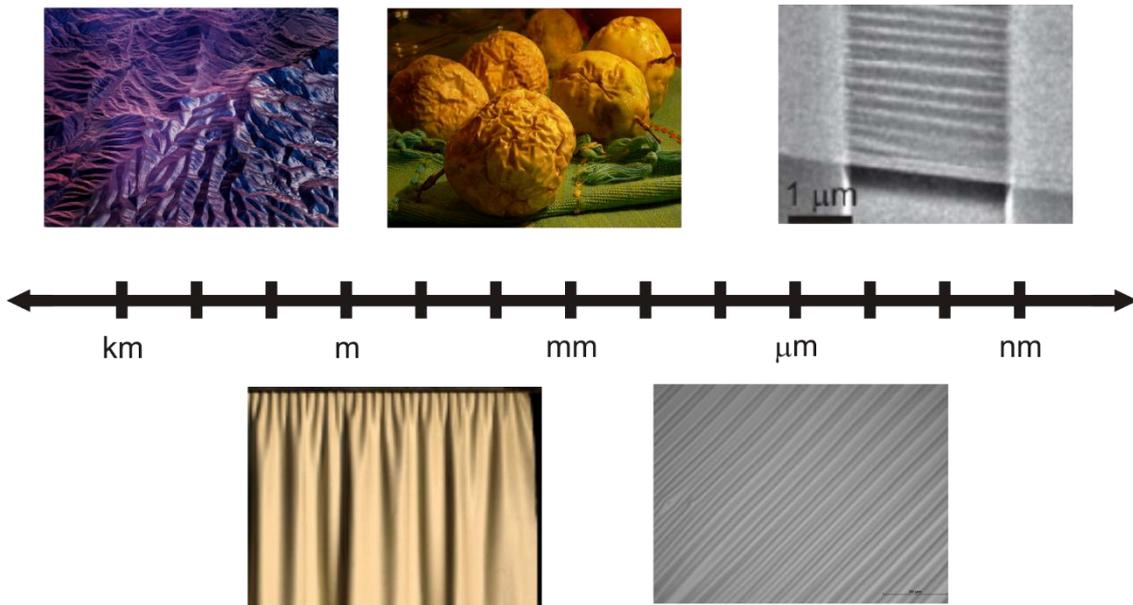


Figura II.7. Imágenes de inestabilidades elásticas (arrugas) en la naturaleza. La periodicidad y amplitud de las arrugas varían en diversas escalas de longitud (desde kilómetros hasta nanómetros). De izquierda a derecha: formación de montañas (Montes Elburz, sur de Irán), una cortina colgada, fruta madura (maracuyá), películas de Au sobre sustrato de PDMS hinchadas con tolueno, y hojas de grafeno estiradas.

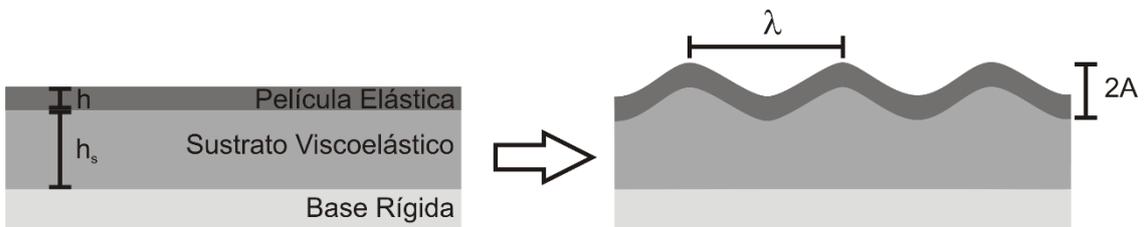


Figura II.8. Ilustración del mecanismo de formación de inestabilidades elásticas (arrugas) mediante la aplicación una fuerza de compresión sobre el sistema. λ y A representan la longitud y amplitud de onda, respectivamente.

Existen diversas formas para producir estos sistemas según la naturaleza de los materiales y su aplicación; principalmente son utilizados 4 métodos: 1) Deposición directa de metales, como Au, Pt, y Ag, sobre un sustrato elástico mediante dip-coating, spin-coating y otros métodos que permiten la deposición de materiales orgánicos e inorgánicos [87-89], 2) Generación de una piel rígida que actúa como una película producida por la modificación de la superficie de redes de silicona mediante radiación ultravioleta en atmosfera de ozono (UVO). En estos tratamientos, la superficie del PDMS se transforma de una silicona suave a una piel rígida de sílice mediante degradación química [90], 3) Método capa por capa el cual puede ser usado para formar películas delgadas de polímeros iónicos [91], y 4) Auto-

soporte de películas delgadas de materiales orgánicos e inorgánicos que pueden transferirse a sustratos blandos para formar estructuras heterogéneas [92,93].

Estos métodos de síntesis permiten controlar los espesores de sustrato y película en la escala nanométrica, y por ende, la longitud de onda de las arrugas.

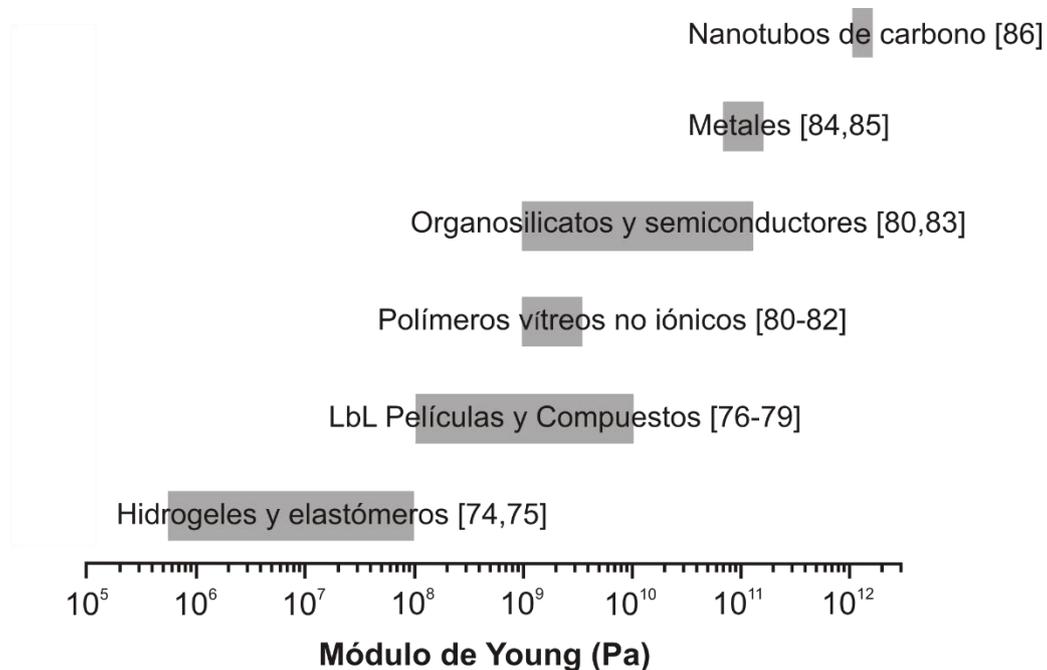


Figura II.9. Rango de valores del módulo de Young medido usando técnicas de arrugas superficiales como se informa en la literatura [74-86].

II.3.1.1 Métodos de formación del campo compresivo

La tensión uniaxial crea patrones de líneas simples mientras la tensión isotrópica produce estructuras complejas como laberintos o herringbones [93]. Por consiguiente, puede ser posible cambiar la orientación y patrón de las arrugas alterando la tensión aplicada (Figura II.10); asimismo pueden generarse sistemas en los cuales las inestabilidades elásticas sean reversibles o no.

- *Tensión Térmica:* Las inestabilidades elásticas se presentan cuando la tensión térmica acumulada en el sistema bicapa excede su tensión compresiva crítica en dos escenarios diferentes: (1) formación de arrugas por enfriamiento, en el cual los sistemas están comprendidos por una película delgada de un metal (que puede ser Au o Ag), óxido o un polímero vítreo (como poliestireno) y un sustrato viscoelástico [84,94], como PDMS. El sustrato almacena suficiente energía elástica para ser disipada por arrugamiento durante el enfriamiento, en un rango de temperatura superior a la temperatura de transición vítrea; (2) formación de arrugas por

calentamiento, en el cual la película rígida superior también es un metal pero el sustrato es un polímero vítreo, con espesores menores en comparación a los sistemas mencionados anteriormente (< 300 nm) [87,88,95]. Cuando el calentamiento se lleva a cabo por encima de la temperatura de transición vítrea, el polímero pasa a ser viscoelástico, por lo cual, el modulo elástico del sustrato decae desde GPa o MPa (estado vítreo) a decenas o cientos de kPa (estado fundido) mientras el coeficiente de expansión térmica de la película de polímero aumenta en un orden de magnitud, generando tensión térmica en el sistema.

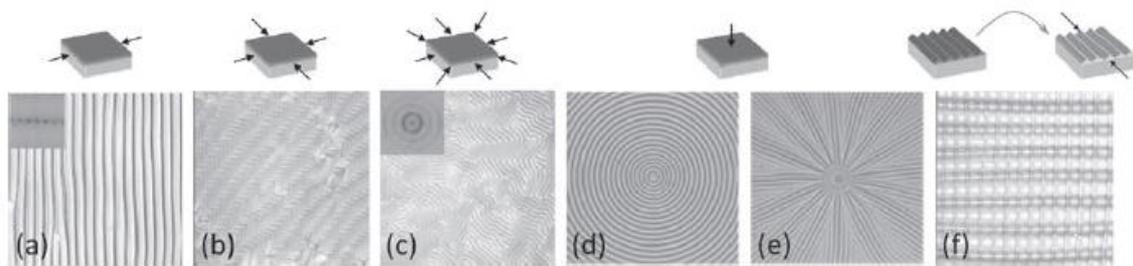


Figura II.10. *Imágenes ópticas de diferentes patrones morfológicos, demostrando que los patrones de arrugas prefieren orientarse perpendicularmente al eje de la principal fuerza compresiva. (a) Líneas (compresión mecánica uniaxial) [73], (b) herringbones (compresión mecánica biaxial) [73], (c) laberintos (contracción térmica isotrópica) [96], (d) y (e) objetivos y rayos, respectivamente (hinchamiento por solvente en un defecto local) [97], y (f) tablero de ajedrez (compresión mecánica uniaxial en un sustrato previamente modificado con una plantilla) [73].*

Los dos métodos de formación de inestabilidades elásticas por cambios térmicos son de naturaleza isotrópica, y por lo tanto, se orientan aleatoriamente presentando distribuciones amplias de amplitud y longitud de onda. Adicionalmente, los procesos de iniciación y propagación de arrugas en estos sistemas pueden ser controlados induciendo una restricción física (un defecto, un extremo libre o variación de espesor) en el polímero, razón por la cual estos sistemas poseen variedad de aplicaciones, tales como: diodos orgánicos emisores de luz [98], rejillas de difracción óptica [99] y metrología de película delgada [100].

- *Presión Osmótica:* hinchamiento (por solvente o solución de monómero) es otra forma de generar inestabilidades elásticas en sistemas bicapa de películas delgadas [73,89,97,101-106] o en geles gruesos con altos gradientes en el módulo elástico [107,109], mediante el control de la cinética de difusión y la calidad del solvente [97], la ingeniería de la densidad de entrecruzamiento de la película [107,108] y la utilización de canales microfluídicos [102].

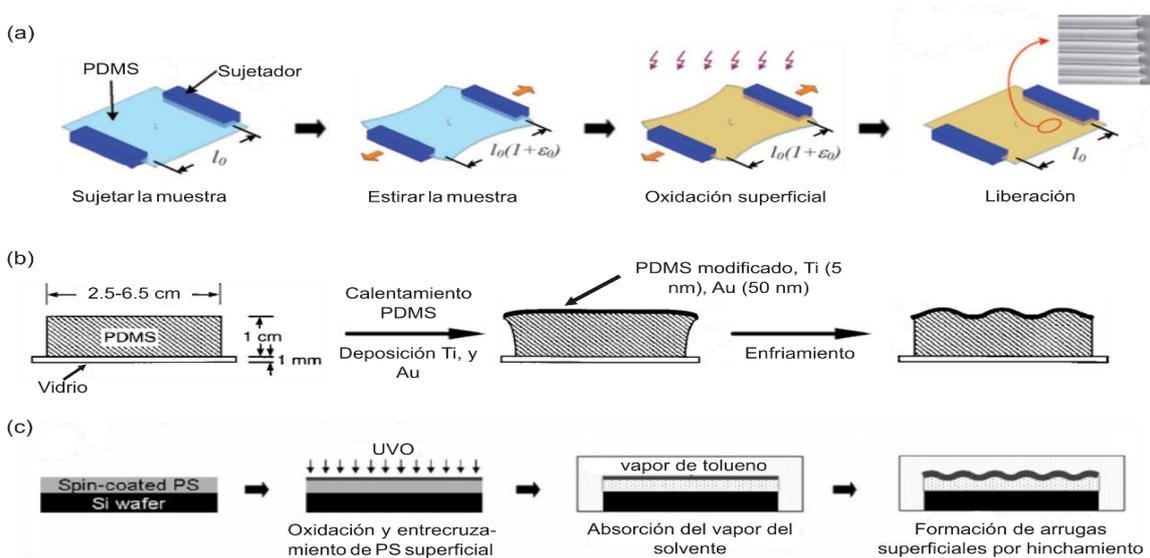


Figura II.11. Métodos de formación del campo compresivo. (a) Formación de arrugas en PDMS oxidado, mediante un sistema mecánico (estiramiento/liberación) [110]. (b) Inestabilidades elásticas inducidas por cambio térmico en un sistema bicapa de Au soportado en PDMS [84]. (c) Formación de arrugas mediante hinchamiento de poliestireno (PS) oxidado mediante UVO en atmósfera de tolueno [97].

Una vez que el sistema es expuesto al solvente, la película de polímero puede sufrir un cambio significativo en su volumen. Dado que la película de polímero está adherida a un sustrato rígido de mayor espesor en su parte inferior, sólo la parte superior de la misma está libre para expandirse, generando una presión osmótica anisotrópica transversal al espesor de la película, la cual produce una tensión compresiva biaxial en la superficie de la película [89].

Las arrugas generadas por hinchamiento permiten el estudio de la dinámica de formación de arrugas en sistemas poliméricos y cinéticamente permite observar las estructuras transitorias. En estos sistemas pueden ser introducidas restricciones físicas para controlar la ubicación de la inestabilidad [97,102], bloquear la difusión del solvente [106] y generar patrones específicos en las películas de polímero [108,109] con el fin de tener múltiples aplicaciones como canales microfluídicos [102], matrices de microlentes [101], adhesivos selectivos reutilizables [104] y metrología de películas delgadas [97].

- *Tensión Mecánica:* A diferencia de los mecanismos de formación anteriormente presentados, el uso de fuerza mecánica para la generación de inestabilidades elásticas permite tener control del tiempo y la cantidad de deformación aplicada a un sistema en sus dos direcciones planas simultánea o secuencialmente, lo cual significa que permite controlar la formación del patrón superficial, su orientación, transición y reversibilidad en tiempo real [90,111,112]. La formación instantánea de

patrones con orientación controlable hace que este mecanismo sea atractivo para aplicaciones como metrología de películas delgadas [80,103], humectación ajustable anisotrópica [113,114], adhesión selectiva y ajustable [80,110,115], alineamiento celular guiado [116,117] y dispositivos electrónicos flexibles [83,118,119].

II.3.2 Balance de Fuerza aplicado a inestabilidades elásticas

El estudio matemático sobre el fenómeno de inestabilidad data del siglo XVIII con el trabajo de Euler. Su análisis detallado sobre la formación de ondulaciones en puntales y columnas predijo el comienzo de la inestabilidad elástica cuando una fuerza axial compresiva aplicada en la columna excedía su valor crítico, punto en el cual la columna se hacía inestable y sufría un desplazamiento lateral con respecto a su eje central [120]. Esta inestabilidad elástica es conocida como ondulación. La carga crítica para la formación de ondulaciones generalmente es menor que la resistencia a la rotura del material de la columna. La fórmula derivada por Euler establecía que la carga crítica para la formación de ondulaciones es una función de la rigidez de doblamiento de la columna y es inversamente proporcional a la longitud de la columna.

A mediados del siglo XX, fue aplicado un análisis similar a sistemas compuestos por láminas en capas, el más simple de estos sistemas era compuesto por dos láminas delgadas de un material rígido ligadas a la superficie de un material flexible, de espesor notoriamente mayor al de las láminas [121,122]. Una vez que se realiza una fuerza compresiva, se presenta la formación de inestabilidades elásticas en la superficie de la lámina, donde la superficie comienza a arrugarse con una amplitud y una longitud de onda definidas. Este fenómeno es ilustrado en la Figura II.8. La longitud de onda de cada arruga (λ) en cada lámina es linealmente dependiente del espesor (h) de la película ($\lambda \sim h$). Adicionalmente, la amplitud de las arrugas (A), presenta un incremento no lineal con la deformación (ϵ) de la forma $A \sim \epsilon^{1/2}$ [123-126].

El fenómeno de formación de arrugas superficiales puede ser descripto empleando balances de fuerzas [123,124] o balances de energía [125,126]. En este caso es utilizado el balance de fuerzas para describir las ecuaciones mecánicas donde se detallan los tres parámetros más importantes al describir las inestabilidades elásticas: longitud de onda (λ), amplitud (A) y deformación (ϵ).

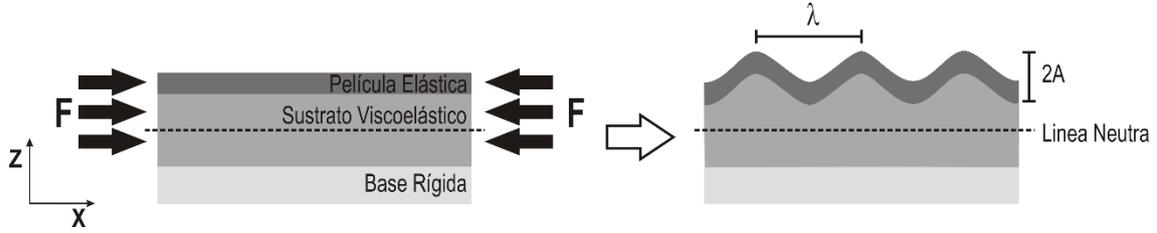


Figura II.12. Sistema de referencia para el desarrollo del balance de fuerzas aplicado a inestabilidades elásticas.

Utilizando como referencia un sistema de una película superficial sobre un sustrato semi-infinito que se encuentra ligado a un medio rígido (Figura II.12) y teniendo en cuenta que el sistema de coordenadas es definido de tal manera que el eje z es la normal respecto a la superficie, la deformación realizada al sistema se aplica a lo largo del eje x, y la tensión de corte entre la película y el sustrato es despreciable, el doblado de una película rígida sobre un sustrato elástico se puede describir mediante la ecuación [120,121,127]:

$$\bar{E}_p I \frac{d^4 z}{dx^4} + F \frac{d^2 z}{dx^2} + k_w z = 0 \quad \text{II.51}$$

donde $\bar{E} = E/(1 - \nu^2)$ es el módulo de elasticidad bidimensional, E es el módulo de Young, ν es el módulo de Poisson, $I = w h^3/12$ es el momento de inercia (donde w es el ancho de la película y h es el espesor) y F es la carga o fuerza uniaxial aplicada paralela al eje x. Los subíndices p y s denotan la película y el sustrato respectivamente. El efecto de la interacción del sustrato viscoelástico adherido a una base rígida es representado por la carga lateral ($k_w z$) sobre la película, de acuerdo a Biot, el módulo del sustrato k_w es [127]:

$$k_w = \frac{E w \pi}{1 - \nu^2 \lambda} \quad \text{II.52}$$

En la ecuación II.51, el primer y el tercer término pertenecen a la ecuación clásica (Euler-Bernoulli) que iguala las fuerzas de doblamiento en la película con la distribución de la fuerza normal debido a la deformación del sustrato por encima y por debajo de su posición neutra. El segundo término incorpora el efecto de la fuerza F sobre la película. A diferencia de la formación de ondulaciones de una columna [78], la formación de arrugas en una película sobre un sustrato viscoelástico requiere un balance de fuerzas entre el doblamiento de la película (primer término de la ecuación II.51), el cual actúa como supresor de longitudes de onda pequeñas, y la

deformación del sustrato (tercer término de la ecuación II.51), que actúa como supresor de longitudes de onda grandes.

Asumiendo que la inestabilidad puede ser descrita por una deflexión sinusoidal vertical en la película

$$z(x) = A \sin \frac{2 \pi x}{8} \quad \text{II.53}$$

reemplazando la ecuación II.53 en la ecuación II.51 se obtiene

$$16 \bar{E}_p I \left(\frac{\pi}{8} \right)^4 z - 4 F \left(\frac{\pi}{8} \right)^2 z + \bar{E}_s w \left(\frac{\pi}{8} \right) z = 0 \quad \text{II.54}$$

Resolviendo para la fuerza aplicada en el sistema seleccionado

$$F = 4 \bar{E}_p I \left(\frac{\pi}{8} \right)^2 + \frac{\bar{E}_s w}{4} \left(\frac{\pi}{8} \right)^{-1} \quad \text{II.55}$$

Derivando la ecuación II.55 con respecto a la longitud de onda y haciendo esta expresión igual a cero, se obtiene la longitud de onda que minimiza el valor de F:

$$\lambda = 2 \pi h \left(\frac{\bar{E}_p}{3 \bar{E}_s} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.56}$$

La ecuación II.56 es la base de la metrología asociada al fenómeno de formación de inestabilidades elásticas en superficies.

Otro parámetro clave en el estudio de inestabilidades elásticas es la tensión o deformación necesaria para inducir la formación de arrugas en el sistema. La tensión crítica σ_c puede ser determinada utilizando las ecuaciones II.55 y II.56, dividiendo la fuerza aplicada en el punto crítico F_c por el área de la sección transversal de la película.

$$\sigma_c = \frac{F_c}{h w} = \left(\frac{9}{64} \bar{E}_p \bar{E}_s^2 \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.57}$$

Por lo tanto, la deformación crítica (ε_c) será:

$$\varepsilon_c = \frac{\sigma_c}{\bar{E}_p} = \frac{1}{4} \left(\frac{3 \bar{E}_s}{\bar{E}_p} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{II.58}$$

Es necesario recalcar que ε_c depende del cociente entre el sustrato y la película, y que el espesor de la película no tiene ningún efecto sobre la deformación crítica.

Una vez que la deformación aplicada excede la deformación crítica y se establece la longitud de onda de las arrugas, la deformación residual es utilizada, casi en su totalidad, en el aumento de la amplitud de las arrugas, mientras que la longitud de onda permanece aproximadamente constante dado que esta es independiente de la deformación (ecuación II.56). En la realidad ha sido demostrado que mientras la deformación sea menor del 10 % esta relación se cumple [128], por el contrario, si la deformación supera el 10 % existe una disminución en la longitud de onda de las arrugas con el aumento de la deformación [129,130].

Si se asume que la longitud de onda es independiente de la deformación, puede derivarse una expresión para la amplitud de las arrugas asumiendo que la liberación de la deformación de tensión en el sistema al iniciar la inestabilidad es igual al sobreesfuerzo ($\varepsilon - \varepsilon_c$), que es la diferencia entre la deformación aplicada y la deformación necesaria para inducir la inestabilidad. Esta relación puede ser expresada como:

$$\varepsilon - \varepsilon_c = \frac{1}{8} \int_0^8 \sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2} dx - 1 \quad \text{II.59}$$

donde la ecuación II.59 representa la longitud de contorno de la película arrugada sobre un periodo de inestabilidad. Sustituyendo la ecuación II.53 en la ecuación II.59 y asumiendo que

$$\sqrt{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2} \approx 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{dz}{dx}\right)^2 \quad \text{II.60}$$

Dado que $A \ll \lambda$ y que dz/dx es pequeño, se obtiene

$$\varepsilon - \varepsilon_c = \frac{\pi^2 A^2}{8^2} \quad \text{II.61}$$

Finalmente, combinando las ecuaciones II.56, II.58 y II.61, se llega a una expresión que relaciona la amplitud de las arrugas con la deformación

$$A = h \sqrt{\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{\varepsilon_c}} \quad \text{II.62}$$

Estos 3 parámetros (ε_c , λ y A) capturan los aspectos centrales de la formación superficial de arrugas: la deformación a la cual las inestabilidades elásticas ocurren, la longitud de onda de la inestabilidad, y el crecimiento de la amplitud en función de la deformación.

Sin embargo, estas expresiones solo son válidas para sistemas planos en los cuales la película rígida se encuentra soportada sobre un sustrato viscoelástico. Cerda y Mahadevan [126] utilizaron estos conceptos aplicados sólo a sistemas planos y derivaron una teoría general capaz de describir casi cualquier geometría. Sus hallazgos pueden ser resumidos en dos expresiones para la longitud de onda y la amplitud, respectivamente:

$$\lambda \sim \left(\frac{B}{K}\right)^{1/4} \quad \text{II.63}$$

$$A \sim \lambda \left(\frac{\Delta}{w}\right)^{1/2} \quad \text{II.64}$$

En las ecuaciones II.63 y II.64, B representa la rigidez de doblado de la película, K es la rigidez del sustrato elástico, Δ es el desplazamiento transversal compresivo impuesto al sistema y (Δ/w) es la fuerza de compresión impuesta; dado que K y Δ dependen de la geometría a estudiar las ecuaciones II.63 y II.64 pueden variar en varias escalas. Cerda y Mahadevan [126] propusieron leyes de escalado de estos dos parámetros para varios casos de estudio. Para sistemas planos de una película sobre un sustrato viscoelástico la ecuación II.63 se reduce a $\lambda \sim (E_p/E_s)^{1/3}$, lo cual está en acuerdo con la expresión encontrada anteriormente (ecuación II.56).

II.4 NOMENCLATURA

a	[m]	Diámetro del tubo (modelo del tubo)
a_i, a_0	[m]	Diámetro del tubo en el estado deformado y sin deformar, respectivamente (modelo del tubo)
A	[m]	Amplitud
A_{el}	[J/mol]	Energía libre elástica de una subcadena Gaussiana en la red
b	[m]	Longitud de los segmentos N que componen una subcadena ideal
B		Rigidez de doblado de la película
C_{cr}		Parámetro ajustable (modelo de liberación de restricciones)
\bar{E}	[Pa]	Módulo de deformación del plano
\bar{E}_p	[Pa]	Módulo de deformación del plano en la película
\bar{E}_s	[Pa]	Módulo de deformación del plano en el sustrato
E	[Pa]	Módulo de Young
f	[N]	Tensión requerida para mantener separados los extremos de una cadena ideal
f_e	[N]	Fuerza elástica restitutiva
\bar{f}		Funcionalidad promedio de los puntos de entrecruzamiento
F	[N]	Carga o fuerza uniaxial
F_c	[N]	Carga o fuerza uniaxial crítica
g		Factor de frente (front factor)
G	[Pa]	Módulo de corte de equilibrio
$G(t)$	[Pa]	Módulo de relajación
G'	[Pa]	Módulo de almacenamiento (o elástico)
G''	[Pa]	Módulo de pérdida
G_N^0	[Pa]	Módulo de plateau de una muestra de polímero entrelazada
G_∞	[Pa]	Módulo de relajación de equilibrio (ecuación de Chasset-Thirion)
H	[m]	Espesor de la película rígida
h_s	[m]	Espesor del sustrato viscoelástico
H	[J/mol]	Entalpía

I		Momento de inercia
K	[J/K]	Constante de Boltzmann
k_{cr}		Constante de velocidad (modelo de liberación de restricciones)
k_{ij}	[s ⁻¹]	Tensor gradiente de velocidades
k_w	[Pa/m]	Módulo de Winkler
K		Rigidez del sustrato elástico
L_x, L_y y L_z	[m]	Lados de un prisma rectangular después de la deformación
L_{x0}, L_{y0} y L_{z0}	[m]	Lados de un prisma rectangular antes de la deformación
M		Exponente de la ecuación de Chasset-Thirion
M	[g/mol]	Masa molecular de la cadena
M_e	[g/mol]	Masa molecular entre entrelazamientos
M_0	[g/mol]	Masa molecular de la unidad monomérica
n_e		Número de cadenas elásticamente activas
n_s		Número de uniones resbaladizas
N		Número de segmentos que forman una cadena ideal
P	[Pa]	Presión
PD		Grado de polimerización
\mathbf{r}	[m]	Distancia vectorial entre los extremos de una subcadena ideal
R	[J/mol K]	Constante universal de los gases
R(t)		Función de relajación tipo Rouse del tubo (modelo de liberación de restricciones)
$\langle r^2 \rangle$	[m ²]	Distancia cuadrática media entre los extremos de cadena en el estado deformado
$\langle r^2 \rangle_0$	[m ²]	Distancia cuadrática media entre los extremos de cadena en el estado no deformado
$\langle r^2 \rangle_s$	[m ²]	Distancia cuadrática media entre los extremos de cadena en solución
S	[J/mol.K]	Entropía
t	[s]	Tiempo en los ensayos de relajación
T	[K]	Temperatura absoluta
Tg	[K]	Temperatura de transición vítrea
U	[J/mol]	Energía libre

$U(\mathbf{r})$		Potencial de interacción de las partículas brownianas
V	$[\text{m}^3/\text{mol}]$	Volumen de la red
V_0	$[\text{m}^3/\text{mol}]$	Volumen de la red en el estado de referencia en el cual se formo
w	$[\text{m}]$	Ancho de la película
W	$[\text{J}/\text{mol}]$	Trabajo realizado por el sistema
$W(\mathbf{r})$		Número de estados a los que puede acceder una subcadena ideal
α		Dependencia del diámetro del tubo con la deformación microscópica
α'		Constante que depende del número de coordinación de la red (modelo del tubo)
β		Factor de correlación entre la deformación macroscópica y la deformación microscópica (modelo de tubo)
γ		Deformación de corte
ΔA_{el}	$[\text{J}/\text{mol}]$	Energía libre elástica de la red relativa al estado no deformado
$\Delta A_{\text{el,A}}$	$[\text{J}/\text{mol}]$	Energía libre elástica dada por el modelo de red afín
$\Delta A_{\text{el,F}}$	$[\text{J}/\text{mol}]$	Energía libre elástica dada por el modelo de red fantasma
Δ		Desplazamiento transversal compresivo impuesto al sistema
Δ/w		Fuerza de compresión impuesta sobre el sistema
ε		Deformación
ε_c		Deformación crítica
η		Parámetro que cuantifica la habilidad de la unión resbaladiza para desplazarse a lo largo de la cadena entrelazada (modelo de uniones resbaladizas)
λ	$[\text{m}]$	Longitud de onda
$\lambda_{1x}, \lambda_{1y}$ y λ_{1z}		Relaciones de deformación en las 3 direcciones principales
ν		Radio de Poisson
ν_c	$[\text{mol}/\text{m}^3]$	Densidad de cadenas elásticamente activas
ν_L	$[\text{mol}/\text{m}^3]$	Número de cadenas por unidad de volumen
σ_c	$[\text{Pa}]$	Tensión crítica
σ_{ij}	$[\text{Pa}]$	Tensor de tensiones

σ_i	[Pa]	Componente principal del tensor de tensiones (tensión normal)
σ_{yz}	[Pa]	Tensión de corte y-z
σ_z	[Pa]	Tensión normal en la dirección principal z
τ_c	[s]	Tiempo característico de la ecuación de Chasset-Thirion
τ_e	[s]	Tiempo de relajación de Rouse por entrelazamientos
τ_i	[s]	Tiempos de relajación para una cadena libre lineal (modelo de Rouse)
τ_p	[s]	Tiempo de relajación terminal para una cadena pendiente (modelo de reptación)
τ_R	[s]	Tiempo de relajación terminal para una cadena libre lineal (modelo de Rouse)
τ_{R-M}	[s]	Tiempos de relajación para una cadena elásticamente activa (modelo de Rouse-Mooney)
τ_r	[s]	Tiempo de relajación terminal para una cadena libre lineal (modelo de reptación)
τ_r^F	[s]	Tiempo de relajación terminal para una cadena libre lineal (modelo de reptación considerando la fluctuación del tubo)
τ_0	[s]	Tiempo asociado con el máximo tiempo de relajación en el modelo de Rouse
ω	[rad/s]	Frecuencia de oscilación en ensayos de corte dinámico
ξ_0	[N s/m]	Coefficiente de fricción monomérico

II.5 REFERENCIAS

1. Stepto, R. *Polymer Networks: Principles of their Formation, Structure and Properties*, 1st ed.; Stepto R. Ed.; Chapman & Hall: Bristol, **1997**.
2. Dickie, R. A.; Ferry, J. D. *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2594.
3. Martin, G.; Barres, C.; Cassagnau, P.; Sonntag, P.; Garois, N. *Polymer* **2008**, 49, 1892.
4. Zhang, X.; Yang, H.; Song, Y.; Zheng, Q. *Polymer* **2012**, 53, 3035.
5. Urayama, K. *Polym. J.* **2008**, 40, 669.
6. Yamazaki, H.; Takeda, M.; Kohno, U. Y.; Ando, H.; Urayama, K.; Takigawa, T. *Macromolecules* **2011**, 44, 8829.
7. Batra, A.; Cohen, C.; Archer, L. *Macromolecules* **2005**, 38, 7174.
8. Urayama, K.; Kawamura, T.; Kohjiya, S. *Polymer* **2009**, 50, 347.
9. Genesky, G. D.; Cohen, C. *Polymer* **2010**, 51, 4152.
10. Yoo, S. H.; Yee, L.; Cohen, C. *Polymer* **2010**, 51, 1608.
11. Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1984**, 17, 360.
12. Vallés, E. M.; Rost, E. J.; Macosko, C. W. *Rubber Chem. Technol.* **1984**, 57, 55.
13. Villar, M. A.; Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **1992**, A29 (4 & 5), 391.
14. Urayama, K.; Kawamura, T.; Kohjiya, S. *Macromolecules* **2001**, 34, 8261.
15. Kawamura, T.; Urayama, K.; Kohjiya, S. *Macromolecules* **2001**, 34, 8252.
16. Pearson, D.S.; Helfand, E. *Macromolecules* **1984**, 17, 888.
17. Langley, N.; Polmanteer, K. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1974**, 12, 1023.
18. Dossin, L.M.; Graessley, W.W. *Macromolecules* **1979**, 12, 123.
19. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1953**.
20. Treloar, L. R. G. *The physics of Rubber Elasticity*, 3rd ed.; Oxford University Press, Oxford, **1975**.
21. Mark, J. E.; Erman, B. *Rubberlike Elasticity. A Molecular Primer*; John Wiley & Sons, Inc.: Interscience, New York, **1998**.
22. Erman, B.; Mark, J. E. *Science and Technology of Rubber*, 2nd ed.; Mark, J. E., Erman, B., and Eirich, F. R. Eds.; Academic Press: New York, **1994**, p 189.
23. Whelan, A.; Lee, K. S. *Development in Rubber Technology – 3 Thermoplastic Rubbers*; Applied Science Publishers: London, **1982**.
24. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1980**.

25. Heinrich, G.; Straube, E.; Helmig, G. *Adv. In Polym. Sci.* **1988**, 85, 33.
26. Grassley, W. W. *Macromolecules* **1975**, 8, 186.
27. James, H. M.; Guth, E. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 455; *J. Polym. Sci.* **1949**, 4, 153.
28. Kuhn, W. *Kolloid-Z* **1934**, 68, 2; *Kolloid-Z* **1936**, 76, 258.
29. Aklonis, J. J.; Macknight, W. J. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1983**.
30. Liberman, M. H.; Abe, Y.; Flory, P. J. *Macromolecules* **1972**, 5, 550.
31. Mark, J. E.; Curro, J. G. *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 5705.
32. Curro, J. G.; Mark, J. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4521.
33. Doi, M. *Introduction to Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, **1996**.
34. Edwards, S.; Doi, M. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press: Oxford, **1986**.
35. Ball, R. C.; Doi, M.; Edwards, S. F.; Warner, M. *Polymer* **1981**, 22, 1010.
36. Edwards, S.; Vilgis, T. A. *Polymer* **1986**, 27, 483.
37. Edwards, S. *Proc. Phys. Soc.* **1967**, 92, 9.
38. Marrucci, G. *Macromolecules* **1981**, 14, 434.
39. Gaylord, R. J.; Douglas, J. F. *Polym. Bull.* **1987**, 18, 347.
40. Kaliske, M.; Heinrich, G. *Rubber Chem. Technol.* **1999**, 72, 602.
41. Rubinstein, M.; Panyukov, S. *Macromolecules* **1997**, 30, 8036.
42. Edwards, S. *Br. Polym. J.* **1977**, 9, 140.
43. Graessley, W. W. *Adv. Polym. Sci.* **1982**, 46, 67.
44. Kloczkowski, A.; Mark, J. E.; Erman, B. *Macromolecules* **1995**, 28, 5089.
45. Flory, P. J.; Erman, B. *Macromolecules* **1982**, 15, 800.
46. Erman, B.; Monnerie, L. *Macromolecules* **1989**, 22, 3342.
47. Grosberg, A.; Khokhlov, A. *Statistical Physics of Macromolecules*; ATP press: New York, **1994**.
48. Rouse, P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1272.
49. Edwards, S.; Doi, M. *Faraday Transactions II* **1978**, 74, 1789.
50. Edwards, S.; Doi, M. *Faraday Transactions II* **1978**, 74, 1802.
51. Edwards, S.; Doi, M. *Faraday Transactions II* **1978**, 74, 1818.
52. Mooney, M. *J. Polym. Sci.* **1939**, 34, 599.
53. De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1979**.

54. Curro, J. G.; Pincus, P. *Macromolecules* **1983**, 16, 559.
55. Curro, J. G.; Pearson, D.S.; Helfand, E. *Macromolecules* **1985**, 18, 1157.
56. Thirion, P.; Monnerie, L. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1986**, 24, 2307.
57. Thirion, P.; Monnerie, L. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1987**, 25, 1033.
58. Gaylord, R. J.; Weiss, G.; DiMarzio, E. *Macromolecules* **1986**, 19, 927.
59. MacKenna, G.; Gaylord, R. *Polymer* **1988**, 29, 2027.
60. Kramer, O.; Greco, R.; Neira, R. A.; Ferry, J. D. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1974**, 12, 2361.
61. Kramer, O.; Greco, R.; Ferry, J. D.; McDonel, E. T. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1975**, 13, 1675.
62. Greco, R.; Taylor, C. R.; Kramer, O.; Ferry, J. D. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1975**, 13, 1687.
63. Nelb, G. W.; Pedersen, S.; Taylor, C. R. Ferry, J. D. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.* **1980**, 18, 645.
64. Kan, H. C.; Ferry, J. D.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1980**, 13, 1517.
65. Vega, D. A.; Villar, M. A.; Alessandrini, J. L.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **2001**, 34, 4591.
66. Villar, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1996**, 29, 4081.
67. Roth, L. E.; Vega, D. A.; Vallés, E. M.; Villar, M. A. *Polymer* **2004**, 45, 5923.
68. Roth, L. E.; Agudelo, D. C.; Ressia, J. A.; Gómez, L. R.; Vallés, E. M.; Villar, M. A.; Vega, D. A. *Eur. Polym. J.* **2015**, 64, 1.
69. Agudelo, D. C.; Roth, L. E.; Vega, D. A.; Vallés, E. M.; Villar, M. A. *Polymer* **2014**, 55, 1061.
70. Poh, B. T.; Adachi, K.; Kotaka, T. *Macromolecules* **1987**, 20, 2569.
71. Adachi, K.; Nakamoto, T.; Kotaka, T. *Macromolecules* **1989**, 22, 3111.
72. Rotstein, N. A.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **1992**, 25, 1316.
73. Chung, J.Y.; Nolte, A.J.; Stafford, C.M. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 349.
74. Stafford, C. M.; Guo, S.; Harrison, C.; Chiang, M. Y. *Rev. Sci. Instr.* **2005**, 76, 062207.
75. Wilder, E. A.; Guo, S.; Lin-Gibson, S.; Fasolka, M. J.; Stafford, C. M. *Macromolecules* **2006**, 39, 4138.
76. Jiang, C.; Singamaneni, S.; Merrick, E.; Tsukruk, V. V. *Nano Lett.* **2006**, 6, 2254.
77. Gunawidjaja, R.; Jiang, C.; Peleshanko, S.; Ornatska, M.; Singamaneni, S.; Tsukruk, V. V. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2024.

78. Jiang, C.; Wang, X.; Gunawidjaja, R.; Lin, Y.-H.; Gupta, M. K.; Kaplan, D.L.; Naik, R. R.; Tsukruk, V. V. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2229.
79. Nolte, A. J.; Treat, N. D.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **2008**, 41, 5793.
80. Stafford, C.M.; Harrison, C.; Beers, K.L.; Karim, A.; Amis, E.J.; Vanlandingham, M.R.; Kim, H.C.; Volksen, W.; Miller, R.D.; Simonyi, E.E. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 545.
81. Stafford, C. M.; Vogt, B. D.; Harrison, C.; Julthongpiput, D.; Huang, R. *Macromolecules* **2006**, 39, 5095.
82. Aamer, K. A.; Stafford, C. M.; Richter, L. J.; Kohn, J.; Becker, M. L. *Macromolecules* **2009**, 42, 1212.
83. Khang, D.Y.; Jiang, J.; Huang, Y.; Rogers, J.A. *Science* **2006**, 311, 208.
84. Bowden, N.; Brittain, S.; Evans, A.G.; Hutchinson, J.W.; Whitesides, G.M. *Nature* **1998**, 393, 146.
85. Choi, H.-J.; Kim, J.-H.; Lee, H.-J.; Song, S.-A.; Lee, H.-J.; Han, J.-H.; Moon, M.-W. *Exp. Mech.* **2010**, 50, 635.
86. Khang, D.-Y.; Xiao, J.; Kocanbas, C.; MacLaren, S.; Banks, T.; Jiang, H.; Huang, Y. Y.; Rogers, J. A. *Nano Lett.* **2008**, 8, 124.
87. Yoo, P.J.; Suh, K.Y.; Kang, H.; Lee, H.H. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 034301.
88. Yoo, P.J.; Lee, H.H. *Macromolecules* **2005**, 38, 2820.
89. Vandeparre, H.; Damman, P. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 124301.
90. Vajpayee, S.; Khare, K.; Yang, S.; Hui, C.Y.; Jagota, A. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 547.
91. Sharp, J.S.; Jones, R.A.L. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 799.
92. Vendamme, R.; Onoue, S.; Nakao, A.; Kunitake, T. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 494.
93. Ozhono, T.; Monobe, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 368, 1.
94. Bowden, N.; Huck, W.T.S.; Paul, K.E.; Whitesides, G.M. *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 2557.
95. Okayasu, T.; Zhang, H.L.; Bucknall, D.G.; Briggs, G.A.D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1081.
96. Mei, H.; Huang, R.; Chung, J. Y.; Stafford, C. M.; Yu, H.-H. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 151902.
97. Chung, J. Y.; Nolte, A. J.; Stafford, C. M. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1358.
98. Koo, W. H.; Jeong, S. M.; Araoka, F.; Ishikawa, K.; Nishimura, S.; Toyooka, T.; Takezoe, H. *Nature Photon* **2010**, 4, 222.

99. Yoo, P.J. *Electron. Mater. Lett.* **2011**, 7, 17.
100. Chan, E.P.; Lin, Q.; Stafford, C.M. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2012**, 50, 1556.
101. Chan, E.P.; Crosby, A.J. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3238.
102. Kim, H.S.; Crosby, A.J. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4188.
103. Chung, J.Y.; Chastek, T.Q.; Fasolka, M.J.; Ro, H.W.; Stafford, C.M. *ACS Nano.* **2009**, 3, 844.
104. Chan, E.P.; Smith, E.J.; Hayward, R.C.; Crosby, A.J. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 711.
105. Vandeparre, H.; Gabriele, S.; Brau, F.; Gay, C.; Parker, K.K.; Damman, P. *Soft Matter* **2010**, 6, 5751.
106. Breid, D.; Crosby, A.J. *Soft Matter* **2009**, 5, 425.
107. Guvendiren, M.; Yang, S.; Burdick, J.A. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3038.
108. Guvendiren, M.; Burdick, J.A.; Yang, S. *Soft Matter* **2010**, 6, 5795.
109. Chandra, D.; Crosby, A.J. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3441.
110. Lin, P.C.; Vajpayee, S.; Jagota, A.; Hui, C.Y.; Yang, S. *Soft Matter* **2008**, 4, 1830.
111. Uchida, N.; Ozhono, T. *Soft Matter* **2010**, 6, 5729.
112. Lin, P.-C.; Yang, S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 241903.
113. Chung, J. Y.; Youngblood, J. P.; Stafford, C. M. *Soft Matter* **2007**, 3, 1163.
114. Lin, P.-C.; Yang, S. *Soft Matter* **2009**, 5, 1011.
115. Jin, C.; Khare, K.; Vajpayee, S.; Yang, S.; Jagota, A.; Hui, C.Y. *Soft Matter* **2011**, 7, 10728.
116. Jiang, X.; Takayama, S.; Qian, X.; Ostuni, E.; Wu, H.; Bowden, N.; LeDuc, P.; Ingber, D. E.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **2002**, 18, 3273.
117. Lam, M. T.; Sim, S.; Zhu, X.; Takayama, S. *Biomaterials* **2006**, 27, 4340.
118. Choi, W.M.; Song, J.Z.; Khang, D.Y.; Jiang, H.Q.; Huang, Y.Y.; Rogers, J.A. *Nano Lett.* **2007**, 7, 1655.
119. Kim, D.H.; Rogers, J.A. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4887.
120. Landau, L. D.; Lifshitz, M. E. *Theory of elasticity*, Pergamon Press, New York, **1986**.
121. Allen, H. G. *Analysis and desing of structural sandwich panels*, Pergamon Press, New York, **1969**.
122. Gough, G. S.; Elam, C. F.; De Bruyne, N. D. *J. R. Aeronaut. Soc.* **1940**, 44, 12.
123. Huang, R. *J. Mech. Phys. Solids* **2005**, 53, 63.
124. Huang, R.; Suo, Z. *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 1135.
125. Cerda, E.; Ravi-Chandar, K.; Mahadevan, L. *Nature* **2002**, 419, 579.

126. Cerda, E.; Mahadevan, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 074302.
127. Biot, M. A. *J. Appl. Mech.* 1937, 4, 1.
128. Harrison, C.; Stafford, C.M.; Zhang, W. H.; Karim, A. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 4016.
129. Jiang, H.Q.; Khang, D.Y.; Song, J.Z.; Sun, Y.G.; Huang, Y.G.; Rogers, J.A. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, 104, 15607.
130. Song, J.; Jiang, H.; Huang, Y.; Rogers, J. A. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2009**, 27, 1107.

CAPÍTULO III

**INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIDAD
DEL PUNTO DE ENTRECruzAMIENTO
DE REDES MODELO DE PDMS**

III.1 RESUMEN

En este capítulo se estudió la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento sobre la estructura molecular y propiedades viscoelásticas de redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Con tal fin, se sintetizaron redes modelo mediante reacción de hidrosililación entre un polímero difuncional y entrecruzantes de diferentes funcionalidades, puros y mezclas de los mismos. Las redes obtenidas fueron caracterizadas molecularmente, a través de la extracción de material soluble y la formulación de un modelo de campo medio que evalúa la estructura molecular de la red en función de su avance de reacción (método recursivo), y reológicamente mediante ensayos dinámicos con los cuales se obtuvieron los módulos de almacenamiento ($G'(\omega)$) y de pérdida ($G''(\omega)$). Los resultados de este capítulo exponen la fuerte relación entre la estructura molecular y la funcionalidad del punto de entrecruzamiento, a través de la obtención de patrones notorios en sus parámetros moleculares y propiedades viscoelásticas, en concordancia con lo obtenido por los modelos propuestos.

III.2 INTRODUCCIÓN

Las redes poliméricas se definen como aquellas conformadas por moléculas cuya estructura depende por completo de enlaces covalentes o interacciones físicas intermoleculares entre macromoléculas [1]. En general, los puntos de unión de las redes poliméricas están separados por muchos enlaces covalentes, una característica que las dota de propiedades únicas. La estructura molecular de una red modelo ideal se encuentra conformada única y exclusivamente por sub-cadenas elásticamente activas, es decir, arreglos de cadenas que se encuentran unidas químicamente por ambos extremos a la red. Sin embargo, en la realidad la estructura molecular de una red modelo presenta defectos estructurales que la alejan de la idealidad. Las propiedades mecánicas de las redes poliméricas dependen de la estructura molecular de la sub-cadena, su flexibilidad y longitud, de interacciones físicas entre las cadenas de polímero, de los defectos estructurales presentes en la red, y de la densidad de puntos de entrecruzamiento.

Las redes de poli(dimetilsiloxano) han sido ampliamente utilizadas en los estudios de redes para el desarrollo de modelos y aplicaciones debido a su alta flexibilidad y relativa facilidad de síntesis con las propiedades deseadas según su fin [2,3]. Su análisis ha ayudado a corroborar la teoría de elasticidad de las gomas, incluyendo la contribución de los entrelazamientos [2-10]. Estas redes modelo poseen

un conjunto de propiedades interesantes como baja energía superficial, excelente permeabilidad a los gases, alto grado de hidrofobicidad, buena estabilidad termica, y flexibilidad a bajas temperaturas [11].

Dado que la estructura molecular de las redes modelo gobierna sus propiedades, es necesario controlar cuidadosamente el proceso de síntesis de las mismas para obtener las características deseadas según su aplicación final. Existe una gran variedad de métodos disponibles para la obtención de redes a partir del entrecruzamiento de cadenas poliméricas [3]. Sin embargo, la mayoría de estos métodos no permiten tener control sobre la densidad y distribución de los puntos de entrecruzamiento. Por tal razón, en las últimas décadas se ha considerado la funcionalización de los extremos de las cadenas de poli(dimetilsiloxano) y su reacción con entrecruzantes, un método óptimo que permite un cálculo estequiométrico de los constituyentes, mejor control sobre el avance de reacción final, y la producción de redes modelo con características bien definidas [8-10,12-19]. Más específicamente, la reacción de hidrosililación entre los grupos vinilo terminales de las cadenas de poli(dimetilsiloxano) con los grupos silano de entrecruzantes de bajo peso molecular es una de las reacciones más utilizadas para obtener redes modelo con estructura molecular controlada [2,12,20].

Con el fin de analizar uno de los parámetros estructurales más influyentes en la formación de redes poliméricas, en este capítulo se estudió la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento sobre las propiedades viscoelásticas de redes modelo de PDMS obtenidas mediante el uso de la reacción de hidrosililación. A continuación se describen los métodos experimentales empleados para la síntesis y caracterización de las redes y posteriormente se procede al análisis de los resultados obtenidos.

III.3 EXPERIMENTAL

Se prepararon redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) por reacción de hidrosililación entre prepolímeros lineales terminados en grupos vinilos (B), en donde los doble enlace carbono-carbono se rompen y combinan con los grupos silanos (A) presentes en los entrecruzantes polifuncionales [8] (Figura III.1). Para la síntesis de las redes se utilizó un prepolímero difuncional comercial (United Chemical Technologies, Inc.), α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano) (B₂), y entrecruzantes de funcionalidad 3 (feniltris(dimetilsiloxi)silano, A₃) (United Chemical Technologies, Inc.), 4 (tetrakis(dimetilsiloxi)silano, A₄) (United Chemical Technologies, Inc.) y

8 (octasilano POSS[®], A₈) (Hybrid Plastics Inc.) puros y mezclas de los mismos en diferentes proporciones. Como catalizador de la reacción se utilizó una sal de platino (cis-diclorobis[diethyl-sulfuro]-platino[II]). Los resultados de la caracterización molecular de los prepolímeros, así como la descripción de los demás reactivos utilizados en la reacción de entrecruzamiento, se listan en la Tabla III.1.

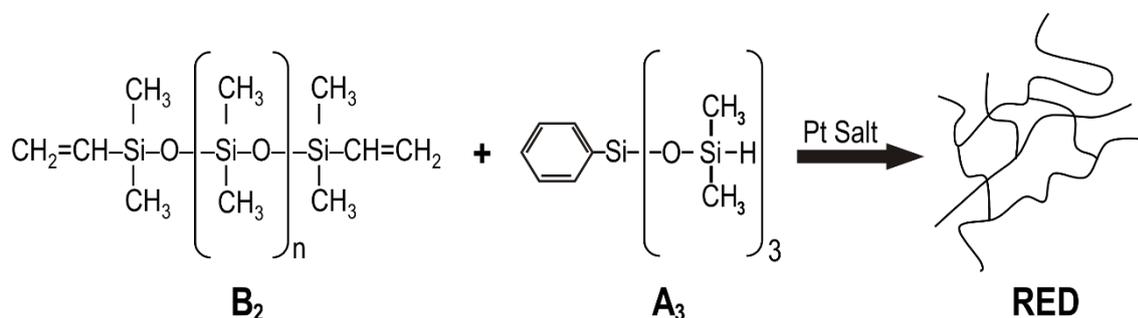


Figura III.1. Representación del mecanismo de formación de redes modelo de PDMS mediante reacción de hidrosililación entre feniltris(dimetilsiloxi)silano (A₃), y α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano) (B₂).

Tabla III.1. Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS

Polímero	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
B ₂	7.900	22.100	2,8
Entrecruzantes	(A ₃)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₃ SiC ₆ H ₅	
	(A ₄)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₄ Si	
	(A ₈)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₄ Si	
Catalizador	cis-Pt((C ₂ H ₅) ₂ S) ₂ Cl ₂		

En un principio, los reactivos fueron pesados para lograr mezclas estequiométricamente balanceadas con el objetivo de alcanzar el máximo avance de reacción final. Se sintetizaron redes modelo de PDMS con diferentes funcionalidades promedio (f) para poder analizar la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en su estructura molecular y propiedades viscoelásticas (Tabla III.2). Para las redes modelo sintetizadas con el entrecruzante octafuncional fue necesario solubilizar el reactivo sólido en 1 mL de tolueno para lograr la dispersión de las moléculas del entrecruzante, el solvente fue evaporado a medida que se realizó

la mezcla mecánica de los reactivos para evitar la formación de burbujas por evaporación de solvente en el proceso de curado de la red.

Tabla III.2. Nomenclatura y composiciones iniciales de redes modelo de PDMS estudiadas

Red	Entrecruzantes	f	$r^{(a)}$	$W_{A4}^{(b)}$ (wt%)	$W_{A8}^{(c)}$ (wt%)
00-F4-00	A_3	3,000	1,000	----	----
00-F4-25	$A_3 + A_4$	3,254	1,002	0,254	----
00-F4-60	$A_3 + A_4$	3,598	0,998	0,598	---
00-F4-75	$A_3 + A_4$	3,745	0,999	0,745	---
00-F4-100	A_4	4,000	1,000	1,000	---
00-F8-25	$A_4 + A_8$	5,004	1,001	0,749	0,251
00-F8-100	A_8	8,000	1,000	----	1,000

^(a) normalizado según la ecuación III.1

^(b) en la mezcla de entrecruzantes ($A_3 + A_4$) o ($A_4 + A_8$)

^(c) en la mezcla de entrecruzantes ($A_4 + A_8$)

Una vez pesados, los reactivos fueron mezclados mecánicamente, desgasificados bajo vacío, para evitar la formación de burbujas durante la reacción de curado, y posteriormente colocados entre los platos paralelos de 25 mm de diámetro, de un espectrómetro mecánico (Rheometrics Dynamic Analyzer RDA-II) mientras la mezcla reactiva continuaba en estado líquido. Para tal fin, se ubicó una película de PVC alrededor de los platos, la cual fue retirada después de la gelificación total de la red. La reacción de curado se realizó entre los platos a 333 K y se midieron las propiedades finales después de 24 horas. Se realizaron ensayos reológicos a temperaturas entre 313 y 433 K, en la zona de viscoelasticidad lineal a frecuencias entre 0,4 y 400 rad/s, obteniéndose el módulo elástico ($G'(\omega)$) y el módulo de pérdida ($G''(\omega)$) en función de la frecuencia (ω). Mediante el principio de superposición tiempo-temperatura (Apendice A.II) se determinaron curvas maestras de las redes modelo de PDMS superponiendo los datos experimentales a la temperatura de curado de las muestras (333 K) para los módulos elástico $G'(\omega)$ y de pérdida $G''(\omega)$.

Después de las mediciones viscoelásticas, las redes modelo se caracterizaron molecularmente midiendo la fracción de material soluble (W_S) y la fracción en volumen de polímero en la red hinchada en equilibrio (v_{2m}) utilizando tolueno como

solvente. Las muestras fueron pesadas y colocadas en frascos de vidrio para remover el material soluble presente en la red. Los ensayos de extracción de material soluble se llevaron a cabo durante 4 semanas a temperatura ambiente cambiando el solvente cada 2 o 3 días, posteriormente se realizó la eliminación del solvente bajo campana y las muestras se terminaron de secar en estufa hasta peso constante. El procedimiento empleado para el cálculo de los parámetros moleculares se describe en el apéndice A.II.

Tabla III.3. Principales Características de las redes modelo de PDMS

Red	f	W_E (g/g)	W_P (g/g)	W_S (g/g)	p_∞	v_{2m} (V/V)
00-F4-00	3,000	0,919	0,079	0,002	0,964	0,223
00-F4-25	3,254	0,953	0,046	0,001	0,976	0,239
00-F4-60	3,598	0,919	0,079	0,002	0,962	0,240
00-F4-75	3,745	0,914	0,084	0,002	0,958	0,242
00-F4-100	4,000	0,873	0,123	0,004	0,936	0,244
00-F8-25	5,004	0,901	0,097	0,003	0,949	0,270
00-F8-100	8,000	1,000	0	0	1,000	0,323

Se utilizó el método recursivo, descrito en el apéndice A.III, para calcular el avance de reacción final (p_∞) empleando el valor de material soluble obtenido experimentalmente y la composición inicial de reactivos [21]. Posteriormente se obtuvieron parámetros estructurales de la red tales como fracción en peso de material pendiente (W_P) y material elástico (W_E), en base al avance de reacción final calculado. Los resultados de la caracterización de las redes modelo de PDMS se encuentran expresados en la Tabla III.3.

III.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.4.1 Estructura Molecular

La estructura molecular de las redes poliméricas está profundamente ligada al proceso de formación de la red, y a su vez, al avance de reacción final, como se discutió en el Capítulo II. En condiciones ideales, la reacción de hidrosililación entre reactivos balanceados en proporciones estequiométricas daría como resultado redes

perfectas, es decir, libres de defectos estructurales. Sin embargo, en la realidad el proceso de entrecruzamiento es imperfecto por lo que experimentalmente imposible alcanzar un avance de reacción total ($p_{\infty} = 1$). Restricciones estéricas entre las cadenas difuncionales y el agente entrecruzante afectan el avance de reacción y producen un remanente de material soluble en el seno de la red conformado por moléculas sin reaccionar. Aunque la presencia de defectos no controlables en las redes poliméricas las alejen levemente de la idealidad, los sistemas reales pueden ser predichos correctamente a través de las teorías de redes.

En trabajos anteriores del grupo se han realizado experimentos en los cuales se ha variado la proporción entre cadenas de PDMS difuncionales y entrecruzante, y se ha llegado a la conclusión que el avance de reacción máximo (r_{op}) para redes modelo de PDMS se consigue con un ligero exceso de entrecruzante en la mezcla reactiva [22,23]. Teniendo en cuenta que la principal contribución a la fracción de material soluble (W_s) en las redes modelo es atribuida a las cadenas de PDMS que no participaron en la reacción, a medida que aumentamos la cantidad de grupos silanos en la mezcla reactiva se eleva el imbalance estequiométrico hasta llegar a un óptimo (r_{op}), en el cual más cadenas poliméricas pasaran a formar parte de la red y la fracción de material soluble en la red llega a su punto mínimo, mientras que el módulo de equilibrio ($G'_{\omega \rightarrow 0}$) y la fracción volumétrica de polímero en la red hinchada (ν_{2m}) alcanzaran sus valores máximos.

Específicamente, para el PDMS utilizado en la preparación de las redes modelo se determinó en trabajos previos [22-24] que la fracción de material soluble mínima ($W_{s_{min}}$) es de aproximadamente 3 wt%, que corresponde a un imbalance estequiométrico de $r_{op} = 1,15$ para el entrecruzante trifuncional (A_3) y $r_{op} = 1,16$ para el entrecruzante tetrafuncional (A_4). Teniendo en cuenta a r_{op} y $W_{s_{min}}$ como las condiciones experimentales óptimas para la obtención de redes modelo de PDMS a las condiciones de reacción especificadas en la sección anterior, se realizó una normalización de los datos experimentales del imbalance estequiométrico y de la fracción de material soluble referidos a sus óptimos de la siguiente manera:

$$r = \frac{r_{exp}}{r_{op}} \quad y \quad W_s = W_{s_{exp}} - 0,03 \quad \text{III.1}$$

donde el subíndice “exp” hace referencia al valor real de imbalance estequiométrico y a la fracción de material soluble medida experimentalmente. Como se puede observar, el valor óptimo para redes modelo con entrecruzantes trifuncional y

tetrafuncional no cambia mucho entre sí, para normalizar los datos de este trabajo se utilizó como $r_{op} = 1,16$ que corresponde al entrecruzante A_4 , el cual en la mayoría de mezclas reactivas aporta la mayor cantidad de grupos silano disponibles para entrecruzamiento.

Actualmente no se tienen datos del imbalance estequiométrico óptimo y la fracción de solubles mínima para el entrecruzante A_8 , por lo tanto, los resultados de las redes modelo que utilizan este agente entrecruzante no necesariamente son las redes que presentarían el avance de reacción final más alto en la síntesis de las redes que lo incluyen. Por tal razón, las redes que contienen el entrecruzante octafuncional fueron sintetizadas utilizando el mismo r_{exp} que todas las demás. Adicionalmente se asumió que la red 00-F8-100 tenía un avance de reacción total ($p_{\infty} = 1$) y, por lo tanto, su fracción de material soluble y pendiente al final de la reacción son iguales a cero.

En un principio se analizó la influencia del punto de entrecruzamiento en la estructura molecular de las redes modelo de PDMS. El aumento de los grupos funcionales en una molécula de entrecruzante aumenta la posibilidad de impedimentos estéricos sobre la misma, dando como resultado moléculas no reactivas o sólo parcialmente entrecruzadas generando una disminución significativa en la fracción de cadenas elásticamente activas (W_E). Esta tendencia se puede observar en los resultados de la caracterización molecular expuestos en la Tabla III.3. Sin embargo, la tendencia se hace menos clara en las redes que fueron sintetizadas con mezclas de entrecruzantes. En estos casos es imposible conocer si la proporción de entrecruzantes en la mezcla reactiva se mantiene en las redes modelo cuando alcanzan su avance de reacción final, de igual manera, se desconoce a que entrecruzante pertenecen los grupos silano que forman parte de la red.

En la figura III.2 se muestra la evolución de la fracción de material elástico (W_E), pendiente (W_p) y soluble (W_s) en función del avance de reacción (p) para las redes modelo de PDMS sin defectos sintetizadas con entrecruzantes puros ($A_f + B_2$, donde $f = 3, 4$ o 8). Se utilizó el método recursivo para visualizar la evolución de la reacción de hidrosililación partiendo de los resultados experimentales obtenidos de la extracción de solubles para las redes modelo de PDMS (Apéndice A.3).

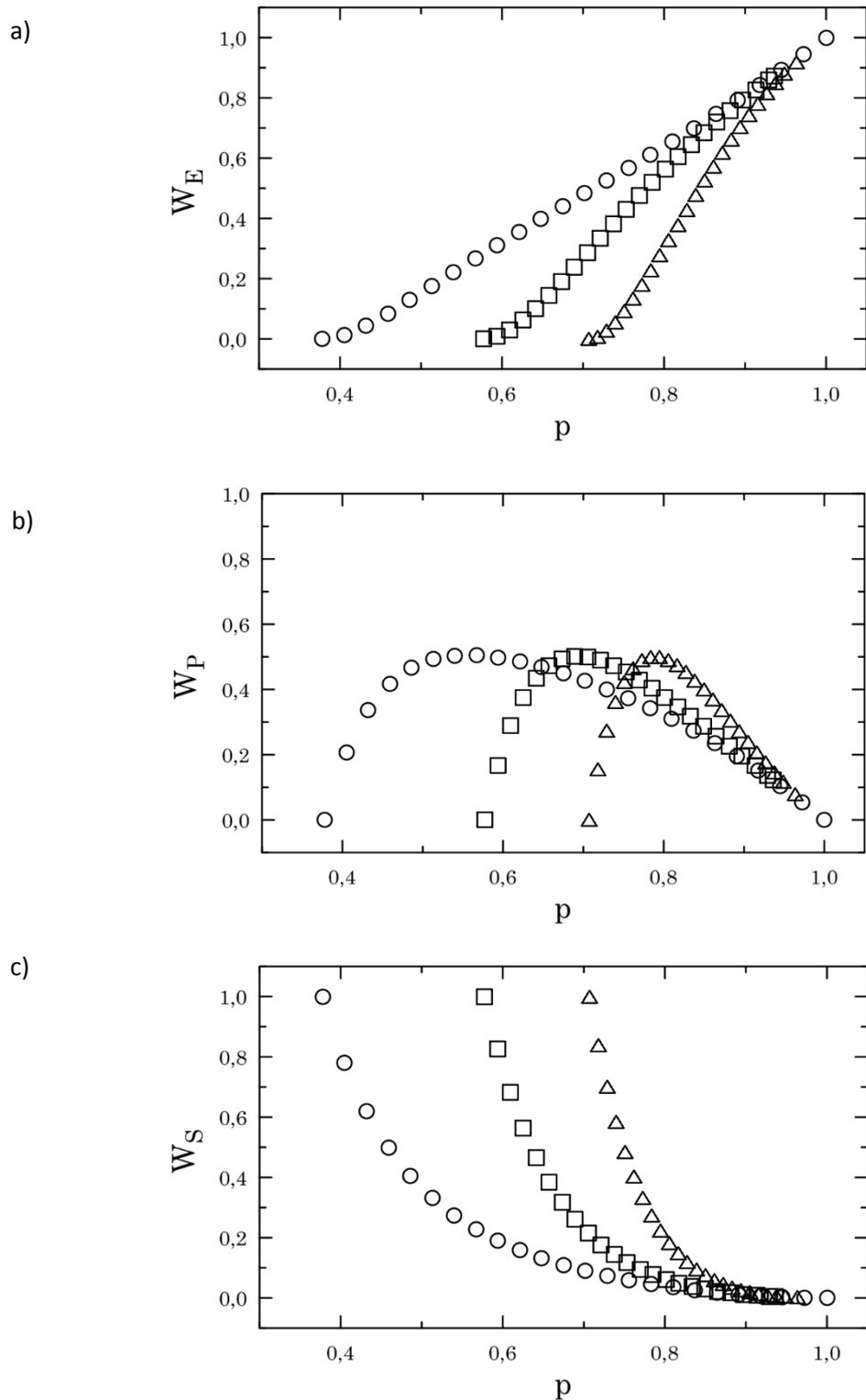


Figura III.2. Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: (Δ) $f = 3$, (\square) $f = 4$, y (\circ) $f = 8$.

Al principio de la reacción de hidrosililación todas las cadenas de polímero difuncional hacen parte de la fracción de material soluble ($W_s = 1$) hasta que la reacción alcanza el punto de gelificación, punto hasta el cual tanto la fracción de

material elástico como la de material pendiente equivalen a cero. A partir del punto de gelificación las cadenas difuncionales comienzan a reaccionar con el entrecruzante paulatinamente, pasando a hacer parte del material elástico y pendiente de la red. La fracción de material pendiente tiene un crecimiento acelerado hasta alcanzar un máximo debido a la alta probabilidad que presentan las cadenas difuncionales de tener reacción en uno de sus extremos funcionalizados en comparación a tener reacción en sus dos extremos funcionalizados en un tiempo corto de reacción. Posteriormente, las cadenas pendientes comienzan a reaccionar en su extremo libre y pasan a ser parte del material elástico de la red hasta alcanzar el avance de reacción final en el cual las fracciones de material pendiente y soluble son mínimas y la fracción de material elástico tiene su valor máximo. Para las redes ideales, a reacción completa, W_P y W_S son iguales a cero, y se logra el avance de reacción total teniendo a todas las cadenas difuncionales haciendo parte de una red infinita.

El punto de gelificación se desplaza a menores avances de reacción a medida que aumenta la funcionalidad del punto de entrecruzamiento, de la misma manera el avance de reacción final (p_∞) disminuye alejándose cada vez más del avance de reacción total ($p_\infty = 1$). Este desplazamiento en el avance de reacción final se traduce en una disminución significativa de las cadenas elásticamente activas y en el aumento del material pendiente y soluble a medida que se incrementa f .

Otros parámetros estructurales que contribuyen de manera significativa en las propiedades viscoelásticas de las redes modelo de PDMS son estudiados utilizando las teorías de elasticidad de las gomas. En la Tabla III.4 se presentan los valores de la densidad de entrecruzamientos efectivos (μ), la densidad de cadenas elásticamente activas (ν), el peso molecular en número de una cadena elásticamente activa (M_{ENT}) y el factor de entrelazamientos atrapados (T_e) para cada una de las redes sintetizadas (Apéndice A.3). Estos parámetros presentan mayor información sobre las uniones químicas presentes en la red que establecen restricciones en la relajación de las cadenas de PDMS cuando se someten a campos de tensión-deformación. Su método de cálculo se describe en el Apéndice A.3 (ecuaciones A.62 - A.65).

Para que una molécula de entrecruzante sea considerada un entrecruzamiento efectivo es necesario que 3 o más de sus extremos funcionalizados conduzcan a la red, es decir, que al menos tres de sus puntos de entrecruzamiento hayan reaccionado con una cadena elásticamente activa [25]. A medida que la red presenta más defectos estructurales las densidades de entrecruzamientos efectivos

y de cadenas elásticamente activas decrecen. Sin embargo, todas las redes conservan la misma tendencia con respecto a la funcionalidad del punto de entrecruzamiento, mostrando un aumento en ν y μ a medida que aumenta f . En las redes modelo que contienen el entrecruzante trifuncional, es necesario que este reaccione completamente para considerar la molécula como un entrecruzamiento efectivo, en cambio para los entrecruzantes tetra y octafuncional, las moléculas no tienen que tener reacción en todos sus extremos para considerarse entrecruzamientos efectivos. Por ende, en estos sistemas pueden aumentar las densidades de cadenas elásticamente activas y de entrecruzamientos efectivos aun cuando su avance de reacción es menor en comparación a las redes con funcionalidades menores del punto de entrecruzamiento.

Tabla III.4. Parámetros de las redes modelo de PDMS relacionados con las teorías de elasticidad de las gomas

Red	f	μ (mol/m ³)	ν (mol/m ³)	M_{ENT}	T_e
00-F4-00	3,000	62,94	94,40	9460	0,841
00-F4-25	3,254	66,16	107,01	8660	0,906
00-F4-60	3,598	59,69	104,02	8590	0,842
00-F4-75	3,745	58,63	105,02	8461	0,833
00-F4-100	4,000	55,50	100,90	8410	0,758
00-F8-25	5,004	52,28	105,98	8260	0,808
00-F8-100	8,000	29,79	119,15	8155	0,999

En cuanto al peso molecular en número de una cadena elásticamente activa (M_{ENT}), este puede ser calculado a partir de la fracción de material elástico y la densidad de cadenas elásticamente activas, de la siguiente manera:

$$M_{ENT} = \frac{W_E}{\nu} \quad \text{III.2}$$

Para M_{ENT} se obtienen valores cercanos al peso molecular del PDMS difuncional utilizado en la reacción de síntesis, y presenta una marcada disminución a medida que la funcionalidad del punto de entrecruzamiento aumenta. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con lo obtenido anteriormente, pues a

medida que f aumenta la fracción de material elástico disminuye, y en contraposición, la densidad de cadenas elásticamente activas aumenta. Concluyendo así que las propiedades elásticas de las redes modelo de PDMS se ven beneficiadas con el aumento de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento.

III.4.2 Tiempos de Relajación Característicos

Según se explicó en el capítulo II, las cadenas de polímero pueden presentar diferentes mecanismos de relajación. Las cadenas de polímero en estado fundido presentan un tubo hipotético conformado por el medio que las restringe suprimiendo el movimiento perpendicular al eje local del tubo y solo permitiendo que la cadena difunda a lo largo del mismo. Para estas cadenas lineales, la dinámica a tiempos largos está controlada por el movimiento difusional a lo largo de su propio contorno, proceso conocido como reptación.

Por otro lado, cuando las cadenas de polímero están sujetas por uno de sus extremos a una estrella o una red, no pueden reptar para alcanzar el equilibrio, por lo que utilizan el mecanismo de retracción de brazo para renovar su configuración. En este caso, el extremo libre de la cadena se retrae sobre el camino que ya había recorrido dentro de su tubo para buscar caminos alternos y generar tubos diferentes.

La estructura molecular de las redes modelo de PDMS define los mecanismos de relajación que gobiernan la dinámica dentro de la red. Las cadenas del precursor B_2 que hacen parte de la red como cadenas elásticamente activas se encuentran restringidas por el medio circundante, encontrándose confinadas en un tubo que permanece prácticamente invariable, teniendo gran importancia en la característica elástica de la red, pero sin aportes a su carácter viscoso y disipativo. Al igual que en las cadenas elásticamente activas, las cadenas pendientes y las cadenas libres atrapadas presentan sus propios mecanismos de relajación, generando aportes cruciales a las propiedades viscoelásticas y disipativas de la red.

Para las redes modelo de PDMS sintetizadas en este capítulo, los defectos generados parten de la reacción parcial o nula de las cadenas de polímero difuncional utilizado en la reacción de hidrosililación. Dado que el tiempo de relajación terminal en fundido para las cadenas difuncionales de PDMS utilizadas en la reacción es $\tau_d \sim 10^{-6}$ [25], las cadenas que no hicieron parte de la reacción en ninguno de sus extremos reptarán de manera análoga a las cadenas de polímero libres en un fundido y, por lo tanto, presentarán tiempos de relajación característicos similares. Es por esta razón que las cadenas libres atrapadas que parten de los B_2 no reaccionados no

contribuyen de manera significativa a la dinámica a tiempos cortos, siendo casi despreciables en la respuesta viscosa de las redes modelo de PDMS estudiadas.

Sin embargo, no ocurre lo mismo para las cadenas pendientes generadas a partir de la reacción parcial de las cadenas de PDMS difuncionales. El mecanismo de relajación de cadenas pendientes mediante retracción de brazo predice que el tiempo de relajación característico escala de manera exponencial, generando tiempos de relajación mucho menores que los obtenidos para las cadenas libres. En este caso particular, las cadenas pendientes presentan un tiempo de relajación característico de $\tau_d \sim 10^{-3}$ [26], mayor en tres órdenes de magnitud al obtenido para las cadenas libres atrapadas. Por lo tanto, si bien las cadenas libres atrapadas no representan un efecto aditivo a la respuesta viscosa y disipativa de las redes modelo, las cadenas pendientes relajan parcialmente a tiempos cortos generando el mayor aporte a la respuesta viscosa y el carácter disipativos en las redes modelo de PDMS.

III.4.3 Módulo de Almacenamiento

La Figura III.3 muestra las curvas maestras correspondientes al módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), a la temperatura de curado de la red, la cual se utilizó como temperatura de referencia a lo largo de este trabajo ($T_0 = 333$ K), para las redes modelo de PDMS con funcionalidad promedio variable del punto de entrecruzamiento.

En las redes modelo de PDMS estudiadas se cubre un amplio rango de funcionalidades (f toma valores entre 3 y 8). Se puede observar un gran aumento en el módulo de almacenamiento a medida que aumenta la funcionalidad del punto de entrecruzamiento. Si se comparan las redes obtenidas con los valores el mínimo y máximo de la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento, 3 y 8 respectivamente, se puede observar la amplitud de la brecha que los separa, teniendo en el valor máximo de f aproximadamente el doble del valor del módulo de almacenamiento en comparación al valor correspondiente a $f = 3$. Entre estos dos extremos, se observó la tendencia esperada a partir del modelamiento matemático sobre los parámetros moleculares de las redes modelo y su respectivo aumento en la densidad de cadenas elásticamente activas.

Haciendo uso de las teorías de elasticidad de las gomas es posible determinar el módulo de almacenamiento de equilibrio teórico (Apéndice A.3). A medida que fueron evolucionando estas teorías, se fueron adicionando términos que ayudaron a hacer más realista el modelo matemático incluyendo la relajación de las cadenas en

la red y efectos de entrelazamientos, entre otros. Su desarrollo comienza con la teoría afín, donde se considera que los extremos de cada cadena Gaussiana se desplazan de manera afín con la deformación macroscópica y el módulo elástico depende principalmente de la concentración de cadenas elásticamente activas en la red (ecuación A.58). Posteriormente se presentó la teoría fantasma que considera la fluctuación libre de cada extremo de cadena Gaussiana alrededor de su posición de equilibrio. En esta teoría la posición de equilibrio se desplaza de manera afín con la deformación macroscópica y el módulo de equilibrio depende de la relación $(\nu - \mu)$.

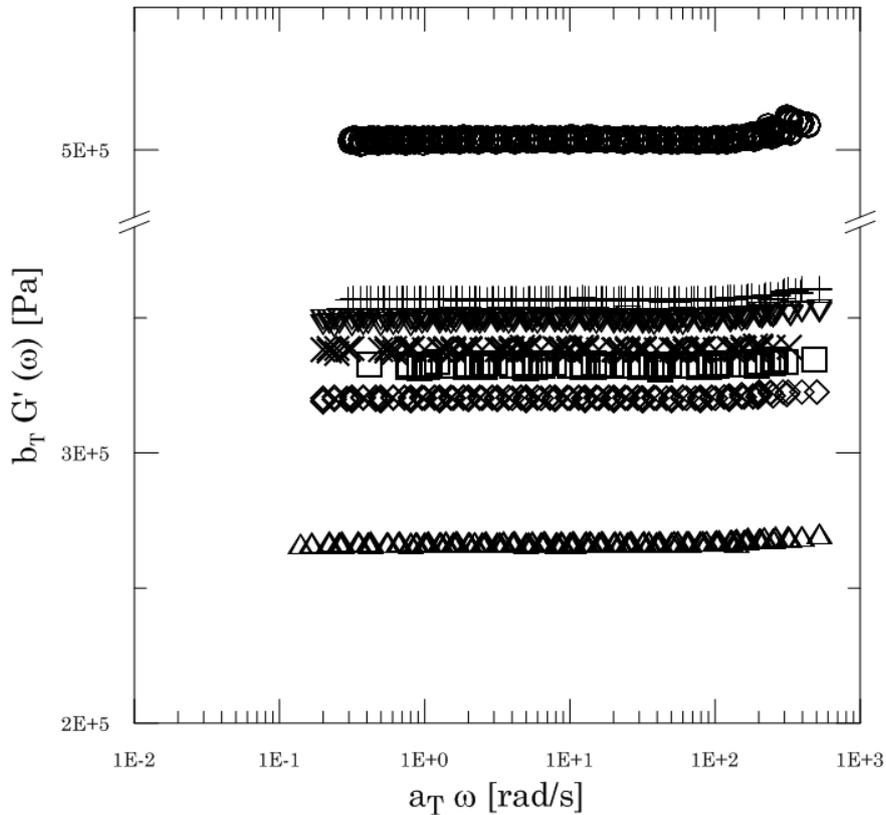


Figura III.3. Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $\diamond f = 3,25$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$, $\nabla f = 4,00$, $+ f = 5,00$ y $\circ f = 8,00$.

Consecutivamente se generó una expresión que reúne la teoría afín con la teoría fantasma en la cual los puntos de entrecruzamiento fluctúan alrededor de sus posiciones de equilibrio, pero a su vez presentan restricciones en su movimiento debido a las interacciones topológicas con otras cadenas (ecuación A.60). A partir de esta expresión, se generó una que contaba con la contribución realizada por los entrelazamientos atrapados en la red, los cuales a ciertas frecuencias pueden

generar restricciones en la relajación de las cadenas comportándose como entrecruzamientos efectivos, y de esta manera, contribuyendo de manera significativa al módulo de almacenamiento [27]. Utilizando estas teorías se tiene que el módulo de almacenamiento puede escalarse como:

$$G' \sim \frac{f-2}{f} \quad \text{III.3}$$

Haciendo uso de la ecuación anterior se puede tener la relación directa entre el módulo de almacenamiento y la funcionalidad del punto de entrecruzamiento de redes modelo de PDMS. En la Figura III.4 se muestran los resultados experimentales y su comparación con los valores teóricos para las funcionalidades del punto de entrecruzamiento estudiadas en este capítulo. Para los valores teóricos se observa una tendencia que al ser extrapolada al eje Y confluye con el cero absoluto, lo que significa que en la idealidad las redes están compuestas únicamente por cadenas elásticamente activas sin restricciones de ningún tipo ni defectos. Cuando se extrapola esta tendencia a los resultados experimentales se puede observar que existe un relativo buen acuerdo de los resultados experimentales con la teoría. Sin embargo, la intersección de esta tendencia con el eje muestra un valor diferente a cero, lo cual implica que si bien las redes tienen la tendencia a la respuesta elástica esperada y predicha por las teorías, estas no tienen en cuenta la presencia de entrelazamientos y su contribución a la respuesta elástica de la red.

Dado que en la red coexisten entrelazamientos con entrecruzamientos permanentes, se asume que ambos contribuyen de manera aditiva al módulo, obteniéndose una de las expresiones más comúnmente usadas para predicción teórica del módulo de almacenamiento de equilibrio:

$$G'_{\omega \rightarrow 0} = (\nu - \hat{h}\mu)RT + G_e T_e \quad \text{III.4}$$

donde G_e es el módulo asociado a entrelazamientos, T_e es un factor relacionado a la fracción de entrelazamientos atrapados, \hat{h} es una constante empírica que puede variar entre 0 y 1, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Tanto resultados experimentales como cálculos teóricos muestran que G_e es aproximadamente $0.8 \cdot G_e^0$, donde G_e^0 es el módulo de plateau del material, en este caso, para el PDMS a la temperatura de referencia ($T = 333\text{K}$) es igual a $2.11 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ [8,28]. La intersección con el eje para los valores experimentales en la figura III.4 es muy aproximado al módulo de plateau para el PDMS, evidenciando la presencia de

entrelazamientos en las redes sintetizadas y la necesidad de la inclusión de este término para una consolidación más completa de las teorías de elasticidad de las gomas.

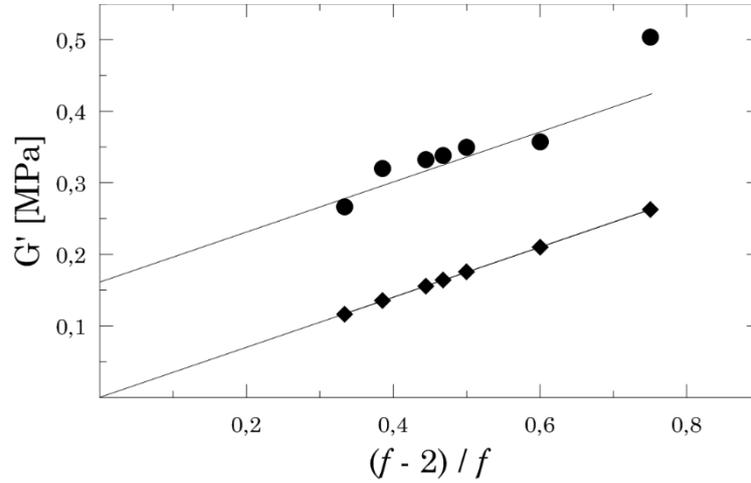


Figura III.4. Módulo de almacenamiento (G') en función de $(f - 2)/f$, $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: ● resultados experimentales, y ◆ resultados teóricos.

En la Tabla III.5 se muestran los valores del módulo de almacenamiento de equilibrio ($G'_{\omega \rightarrow 0}$) teóricos, calculados a partir de las teorías mencionadas anteriormente, y experimentales. Aun cuando las ecuaciones que describen la teoría de elasticidad de las gomas van ganando complejidad y robustez con la adición de términos que influyen aditivamente en el módulo elástico, en este caso particular la expresión más simple es la que se encuentra en mejor acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente. Sin embargo, los valores teóricos calculados a partir de la ecuación A.58 se encuentran muy por debajo de los valores experimentales debido a que no cuenta con la contribución de los entrelazamientos y de diferentes factores que alejan a las redes de la idealidad, tales como efectos estéricos, tiempos de extracción de material soluble insuficientes e inhomogenidad de reactivos.

III.4.4 Módulo de Pérdida

La Figura III.5 muestra las curvas maestras correspondientes al módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), a la temperatura de referencia ($T_0 = 333$ K), para las redes modelo de PDMS con funcionalidad promedio variable del punto de entrecruzamiento.

Tabla III.5. Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS

Red	f	$G'_{\omega \rightarrow 0}$ (MPa)			
		ec. A.58	ec. A.60	ec. III.4	exptl.
00-F4-00	3,000	0,261	0,087	0,229	0,267
00-F4-25	3,254	0,296	0,113	0,266	0,320
00-F4-60	3,598	0,288	0,123	0,265	0,332
00-F4-75	3,745	0,291	0,128	0,269	0,338
00-F4-100	4,000	0,279	0,126	0,254	0,349
00-F8-25	5,004	0,293	0,149	0,285	0,357
00-F8-100	8,000	0,330	0,247	0,416	0,504

La superposición de las curvas maestras a diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento nos indica que las redes no presentan una respuesta viscosa diferenciada para el rango de frecuencias estudiado. Por otro lado, es apreciable una caída pronunciada en los valores del módulo de pérdida, la cual se encuentra gobernada por la presencia de material soluble en la red. Para las redes modelo de PDMS se tiene que las probabilidades de que un grupo A o B no reaccionen son $1 - p$ y $1 - rp$, respectivamente. Al no tener defectos incluidos en la red se sabe que las cadenas pendientes en estas redes provienen de las cadenas de PDMS difuncional que solo reaccionaron parcialmente y las cadenas libres atrapadas provienen de las cadenas de PDMS difuncional que no reaccionaron. Teniendo en cuenta que para las redes sintetizadas el avance de reacción final es alto ($p_{\infty} > 0.94$), las probabilidades de que alguna de las moléculas del prepolimero difuncional no haya reaccionado son mínimas, por lo tanto se tienen cantidades de material soluble y pendiente casi despreciables y de baja complejidad pues provienen únicamente del polímero difuncional.

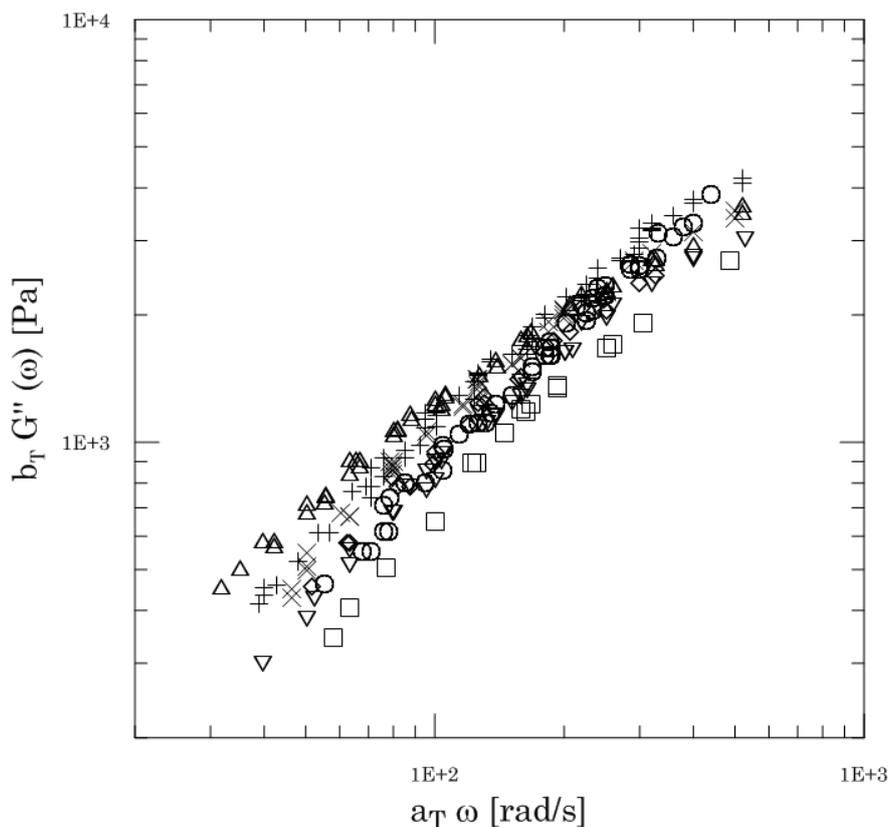


Figura III.5. Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f sin defectos incluidos en la mezcla reactiva. Símbolos: \triangle $f = 3,00$, \diamond $f = 3,25$, \square $f = 3,60$, \times $f = 3,75$, ∇ $f = 4,00$, $+$ $f = 5,00$ y \circ $f = 8,00$.

III.5 CONCLUSIONES

Se sintetizaron redes modelo de PDMS con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento. Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de PDMS fueron utilizados en la reacción de hidrosililación diferentes entrecruzantes puros y mezclas de los mismos.

La funcionalidad del punto de entrecruzamiento afecta notoriamente la estructura molecular de las redes obtenidas, reflejado en la disminución de W_E y un aumento en W_p y W_s con el aumento de f . Las redes obtenidas en este capítulo se encuentran muy cercanas a la idealidad, con valores altos de avance de reacción final ($p_\infty > 0.94$), y altas densidades de cadenas elásticamente activas, generando una respuesta esencialmente elástica en los ensayos reológicos realizados.

Los valores de los módulos de almacenamiento obtenidos experimentalmente se ven incrementados a medida que la funcionalidad del punto de entrecruzamiento

aumenta. Los resultados obtenidos se encuentran en buen acuerdo con los valores calculados a partir de la teoría de la elasticidad de las gomas, con valores experimentales incrementados debido a los entrelazamientos que actúan como puntos de entrecruzamientos efectivos dentro de la red.

Por otro lado, los valores del módulo de pérdida reflejan que el material soluble dentro de la red está compuesto mayoritariamente por cadenas simples de polímero difuncional sin reaccionar. El aporte viscoso en estas redes es despreciable en comparación a la respuesta elástica de las mismas.

III.6 NOMENCLATURA

A_f		Agente entrecruzante de funcionalidad f
A_3		Agente entrecruzantes trifuncional
A_4		Agente entrecruzantes tetrafuncional
A_8		Agente entrecruzantes octafuncional
B_2		Nomenclatura usada para los α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano)
f		Funcionalidad del agente entrecruzante A_f
G_e	[Pa]	Contribución al módulo de equilibrio debido a los entrelazamientos
G_e^0	[Pa]	Módulo de plateau del material
G'	[Pa]	Módulo de almacenamiento o elástico
$G'_{\omega \rightarrow 0}$	[Pa]	Módulo de almacenamiento de equilibrio medido a frecuencias bajas
G''	[Pa]	Módulo de pérdida o viscoso
\hat{h}		Parámetro empírico de Graessley
M_{ENT}	[Da]	Peso molecular promedio en número de una cadena elásticamente activa
M_n	[Da]	Peso molecular promedio en número
M_w	[Da]	Peso molecular promedio en peso
p		Avance de reacción
PDMS		Poli(dimetilsiloxano)
POSS		Silsesquioxano Oligomérico Poliédrico
p_∞		Avance de reacción final
r		Imbalance estequiométrico
r_{exp}		Imbalance estequiométrico experimental
r_{op}		Imbalance estequiométrico óptimo

R	[J/mol·K]	Constante universal de los gases
T	[K]	Temperatura absoluta
T_e		Factor de entrelazamientos atrapados
W_{A4}	[g/g]	Fracción en peso de entrecruzante tetrafuncional en la mezcla reactiva
W_{A8}	[g/g]	Fracción en peso de entrecruzante octafuncional en la mezcla reactiva
W_E	[g/g]	Fracción en peso de material elástico
W_P	[g/g]	Fracción en peso de material pendiente
W_S	[g/g]	Fracción en peso de material soluble
W_{Smin}	[g/g]	Fracción en peso de material soluble mínima
μ	[mol/m ³]	Densidad de puntos de entrecruzamiento efectivos
ν	[mol/m ³]	Densidad de cadenas elásticamente activas
ν_{2m}	[V/V]	Fracción en volumen de polímero en la red hinchada
τ_d	[s]	Tiempo de relajación terminal
ω	[rad/s]	Frecuencia de oscilación en ensayos de corte dinámico (Reología)

III.7 REFERENCIAS

1. Stepto, R. *Polymer Networks: Principles of their Formation, Structure and Properties*, 1st ed.; Stepto R. Ed.; Chapman & Hall: Bristol, **1997**.
2. Clarson, S. J.; Mark, I. E. *Polymeric Materials Encyclopedia*; CRC Press: Boca Raton, **1996**.
3. Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*; Prentice Hall PTR; New Jersey, **1993**.
4. Gottlieb, M.; Macosko, C. W.; Benjamin, G. S.; Meyers, K. O.; Merrill, E. W. *Macromolecules* **1981**, 14, 1039.
5. Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1984**, 17, 360.
6. Valles, E. M.; Macosko, C. W. *Rubber Chem. Tech.* **1976**, 49, 1232.
7. Vallés, E. M.; Rost, E. J.; Macosko, C. W. *Rubber Chem. Technol.* **1984**, 57, 55.
8. Valles, E. M.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1979**, 12, 673.
9. Mark, J. E.; Sullivan, I. L. *J. Chem. Phys.* **1976**, 66, 1006.
10. Mark, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 202.
11. Rich, I; Cella, J.; Lewis, L.; Stein, J.; Singh, N.; Rubinsztajn, S.; Wengrovius, J. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Jhon Wiley & Sons: New York, **1997**.
12. Mark, J. E. *Adv. Polym. Sci.* **1982**, 44, 1.
13. Lebrun I. J.; Porte, H. *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon Press: Oxford, **1989**.
14. Meyers, K. O.; Bye, M. L.; Merrill, E. W. *Macromolecules* **1980**, 13, 1045.
15. Mark, J. E.; Rahalkar, R. R.; Sullivan, I. L. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 1794.
16. Llorente, M. A.; Mark, J. E. *Rubber Chem. Tech.* **1980**, 53, 988.
17. Mark, J. E. *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 1495.
18. Mark, J. E. *Polymer* **1985**, 17, 265.
19. Xu, P.; Mark, J. E. *Rubber Chem. Tech.* **1991**, 63, 276.
20. Macosko, C. W.; Benjamin, G. S. *Pure and Appl. Chem.* **1981**, 53, 1505.
21. Macosko, C. W.; Miller, D. P. *Macromolecules* **1976**, 9, 199.
22. Roth, L. E. *Tesis Doctoral*; Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, **2004**.
23. Roth, L. E.; Vallés, E. M.; Villar, M. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 1099.

24. Villar, M. A. *Tesis Doctoral*; Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, **1991**.
25. Roth, L. E.; Agudelo, D. C.; Ressia, J. A.; Gómez, L. R.; Vallés, E. M.; Villar, M. A.; Vega, D. A. *Eur. Polym. J.* **2015**, 64, 1.
26. Campise, F.; Roth, L. E.; Acosta, R. H.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Monti, G. A.; Vega, D. A. *Macromolecules* **2016**, 49, 387.
27. Grassley, W. W. *Macromolecules* **1975**, 8, 186.
28. Tsenoglou, C. *Macromolecules* **1989**, 22, 284.

CAPÍTULO IV

**INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIDAD
DEL PUNTO DE ENTRECruzAMIENTO
DE REDES MODELO DE PDMS CON
CADENAS PENDIENTES**

IV.1 RESUMEN

En este capítulo se estudió la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) conteniendo cadenas pendientes (B_1) en su estructura. Para la síntesis de las redes modelo estudiadas se realizó la inclusión a la mezcla reactiva de diferentes concentraciones de polímero monofuncional, que variaron entre el 1 wt.% y el 15 wt.%, en redes modelo con funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento entre 3 y 5. Los resultados de la caracterización reológica y molecular en las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes fueron complementados mediante cálculos matemáticos utilizando el método recursivo, y prediciendo parámetros característicos a partir de las teorías de elasticidad de las gomas. Debido a los mecanismos de relajación propios de las cadenas pendientes, la relación estructura-propiedades se vio notoriamente afectada, obteniendo un efecto aditivo en el carácter viscoso y una disminución notoria en la respuesta elástica de las redes.

IV.2 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se explicó la importancia del control de la estructura molecular de las redes poliméricas debido a su directa vinculación con las propiedades finales de la red, estableciendo así que para obtener una red modelo con propiedades viscoelásticas determinadas es necesario controlar el mecanismo de reacción de entrecruzamiento, los reactivos utilizados, y las condiciones de proceso óptimas, todo esto con el fin de obtener una estructura molecular cercana a la idealidad, en la cual todas las cadenas de polímero hacen parte de la red como cadenas elásticamente activas [1-13]. Sin embargo, los defectos en el proceso de síntesis son inevitables y el estudio de su efecto sobre las propiedades de no-equilibrio es muy necesario para tener un panorama aún más completo acerca de la relación entre la estructura molecular y las propiedades finales de la red [14,15]. Los tiempos de relajación característicos de los defectos presentes en las redes modelo contribuyen a su comportamiento viscoso y las hacen óptimas para aplicaciones que impliquen disipación controlada de energía o absorción dinámica, como en la industria de neumáticos.

Las cadenas pendientes representan, junto con el material soluble, los defectos más importantes en una red. Comúnmente, estas se forman en cualquiera de los procedimientos usuales de entrecruzamiento, como vulcanización, irradiación

o reacción de adición en polimerizaciones por etapas no lineales. Por otra parte, para sistemas en los cuales se utiliza un prepolímero difuncional (B_2) y un entrecruzante polifuncional (A_f), la única manera de obtener cadenas pendientes a avance de reacción final es mediante el empleo de un imbalance estequiométrico (r) en la mezcla inicial. En este caso, la cantidad de material pendiente que permanece en la red al final de la reacción depende del imbalance estequiométrico. Si bien estos sistemas han aportado información valiosa acerca de la influencia de las cadenas pendientes sobre el módulo de pérdida (G'') de la red [16]; no es posible obtener una concentración y masa molecular deseada de las cadenas pendientes ya que estas están dadas por las condiciones iniciales del sistema y el avance de reacción final obtenido.

Sin embargo, pueden obtenerse redes con cadenas pendientes lineales de concentración y masa molecular conocida y uniforme mediante la adición, a la mezcla del prepolímero difuncional con el entrecruzante, de un prepolímero con un grupo reactivo en uno de sus extremos (B_1). Se ha mostrado en trabajos anteriores que el estudio de este tipo de sistemas es valioso para el análisis de la influencia de las cadenas pendientes sobre las propiedades físicas de la red, debido a que este sistema permite la síntesis de redes modelo con una concentración conocida de cadenas pendientes de longitud y masa molecular uniforme [17-23]. De la misma manera, se ha expresado la importancia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento al comparar el comportamiento viscoelástico de redes obtenidas con entrecruzantes tri (A_3) y tetrafuncional (A_4), debido al cambio en las propiedades finales de las redes así como en el tiempo de relajación de las cadenas pendientes presentes en las mismas.

En este capítulo se estudió la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento sobre las propiedades viscoelásticas de redes modelo de PDMS con cadenas pendientes utilizando para tal fin redes modelo con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento y 10 wt.% de B_1 , y redes modelo con funcionalidad constante ($f = 5$) y concentraciones de defecto que varían entre 1 wt.% y el 15 wt.%. A continuación se describen los métodos experimentales empleados para la síntesis y caracterización de las redes y posteriormente se procede al análisis de los resultados obtenidos.

IV.3 EXPERIMENTAL

La preparación de redes modelo de PDMS con cadenas pendientes se realizó de manera análoga al capítulo anterior. En la reacción de hidrosililación de las redes se utilizó un prepolímero difuncional comercial (United Chemical Technologies, Inc.), α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano) (B₂), se emplearon entrecruzantes de funcionalidad 3 (feniltris(dimetilsiloxi)silano, A₃) (United Chemical Technologies, Inc.), 4 (tetrakis(dimetilsiloxi)silano, A₄) (United Chemical Technologies, Inc.) y 8 (Octasilano POSS[®], A₈) (Hybrid Plastics Inc.) puros, y mezclas de los mismos en diferentes proporciones. Como catalizador de la reacción se utilizó una sal de platino (cis-diclorobis[diethyl-sulfuro]-platino[II]). Para la obtención de cadenas pendientes de características definidas, se incluyeron en la mezcla reactiva cantidades específicas de prepolímero monodisperso monofuncional ω -vinil poli(dimetilsiloxano) (B₁) obtenido por síntesis aniónica en un trabajo previo del grupo [24]. La caracterización molecular de los reactivos utilizados en la reacción de entrecruzamiento se muestra en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS

Polímero	Mn (GPC)	Mw (GPC)	Mw/Mn (GPC)
B ₂	7.900	22.100	2,8
B ₁	53.100	60.600	1,14
Entrecruzantes	(A ₄)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₄ Si	
	(A ₈)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₄ Si	
Catalizador	cis-Pt((C ₂ H ₅) ₂ S) ₂ Cl ₂)		

Al igual que en el capítulo anterior, los reactivos fueron pesados en proporciones estequiométricas con el objetivo de alcanzar el máximo avance de reacción final. Para el estudio de la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo con cadenas pendientes se adiciono a la mezcla reactiva 10 wt.% de polímero monofuncional (B₁). Con este mismo fin, se sintetizaron redes con funcionalidad promedio igual a 5, logradas con la mezcla de los entrecruzantes A₄ y A₈, y diferentes proporciones de cadenas pendientes que variaron entre 1 wt.% y 15 wt.% de B₁ (Tabla IV.2).

Los resultados de la caracterización de las redes modelo de PDMS conteniendo cadenas pendientes se encuentran expresados en la Tabla IV.3. A su vez, son incluidos en la tabla algunos de los resultados obtenidos en el capítulo anterior para su posterior análisis conjunto.

Tabla IV.2. Nomenclatura y composiciones iniciales de redes modelo de PDMS con cadenas pendientes

Red	Entrecruzantes	f	$r^{(a)}$	$W_{A_4}^{(b)}$ (wt%)	$W_{A_8}^{(c)}$ (wt%)	W_{B_1} (wt%)
00-F4-00	A_4	3,000	1,000			
00-F4-25	A_4	3,254	1,002	0,254		
00-F4-60	A_4	3,598	0,998	0,598		
00-F4-75	A_4	3,745	0,999	0,745		
00-F4-100	A_4	4,000	1,000	1,000		
00-F8-25	$A_4 + A_8$	5,004	1,001	0,749		
B1-10-F4-00	A_3	3,000	1,001			0,102
B1-10-F4-10	$A_4 + A_3$	3,096	1,000	0,096		0,099
B1-10-F4-40	$A_4 + A_3$	3,396	0,999	0,396		0,100
B1-10-F4-60	$A_4 + A_3$	3,594	1,001	0,594		0,108
B1-10-F4-75	$A_4 + A_3$	3,756	1,000	0,756		0,097
B1-10-F4-100	A_4	4,000	0,999	1,000		0,098
B1-1-F8-25	$A_4 + A_8$	5,018	1,001	0,744	0,256	0,010
B1-5-F8-25	$A_4 + A_8$	4,991	1,000	0,752	0,248	0,051
B1-10-F8-25	$A_4 + A_8$	5,001	1,000	0,748	0,252	0,102
B1-15-F8-25	$A_4 + A_8$	5,000	1,000	0,750	0,250	0,149

^(a) normalizado según la ecuación III.1

^(b) en la mezcla de entrecruzantes ($A_3 + A_4$) o ($A_4 + A_8$)

^(c) en la mezcla de entrecruzantes ($A_4 + A_8$)

Los procesos de síntesis y posterior caracterización de las redes modelo de PDMS se encuentran descriptos en el capítulo III. A partir de la caracterización reológica se obtuvieron los módulos elástico $G'(\omega)$ y de pérdida $G''(\omega)$, utilizando el

principio de superposición tiempo-temperatura (Apendice A.2) se realizaron las curvas maestras de las propiedades viscoelásticas a la temperatura de curado.

Tabla IV.3. Principales Características de las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes

Red	f	W_E (g/g)	W_P (g/g)	W_S (g/g)	p_∞	v_{2m} (V/V)
00-F4-00	3,000	0,919	0,079	0,002	0,964	0,223
00-F4-25	3,254	0,953	0,046	0,001	0,976	0,239
00-F4-60	3,598	0,919	0,079	0,002	0,962	0,240
00-F4-75	3,745	0,730	0,249	0,021	0,876	0,277
00-F4-100	4,000	0,873	0,123	0,004	0,936	0,244
00-F8-25	5,004	0,901	0,097	0,003	0,949	0,270
B1-10-F4-00	3,000	0,750	0,235	0,016	0,932	0,213
B1-10-F4-10	3,096	0,839	0,157	0,005	0,966	0,208
B1-10-F4-40	3,396	0,753	0,232	0,015	0,929	0,226
B1-10-F4-60	3,594	0,779	0,210	0,011	0,939	0,227
B1-10-F4-75	3,756	0,761	0,225	0,014	0,924	0,251
B1-10-F4-100	4,000	0,771	0,216	0,012	0,928	0,240
B1-1-F8-25	5,018	0,946	0,054	0,001	0,976	0,202
B1-5-F8-25	4,991	0,797	0,192	0,011	0,918	0,203
B1-10-F8-25	5,001	0,762	0,225	0,014	0,923	0,196
B1-15-F8-25	5,000	0,697	0,281	0,022	0,909	0,194

IV.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.4.1 Estructura Molecular

Los valores experimentales correspondientes al imbalance estequiométrico (r) y a la fracción en peso de material soluble (W_S), reportados en las Tablas IV.2 y IV.3, fueron normalizados de acuerdo a la ecuación III.1. Por otro lado, el cálculo del

avance de reacción (p_{∞}), y de las fracciones en peso de material elástico (W_E) y pendiente (W_P) se realizaron empleando el método recursivo descrito en el Apéndice A.3, para cada uno de los sistemas utilizando los entrecruzantes puros o las mezclas de los mismos.

Ante la inclusión de cadenas monofuncionales en las redes modelo de PDMS la estructura molecular se ve notoriamente modificada en comparación a las mismas sin defectos agregados. El punto de gelificación de las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes y sus análogos sin defectos agregados es el mismo para funcionalidades del punto de entrecruzamiento constantes, a pesar de esto, sus avances de reacción final disminuyen significativamente en comparación a las redes sin defectos, conservando la misma tendencia que veíamos para estas últimas en el capítulo anterior.

En la Figura IV.1 podemos ver la representación de las fracciones de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción para las redes modelo de PDMS con 10 wt.% de cadenas pendientes, para las funcionalidades de punto de entrecruzamiento de 3 y 4, respectivamente. En las redes modelo con cadenas pendientes, cuando el avance de reacción supera el punto de gelificación cadenas de PDMS difuncionales empiezan reaccionar con el entrecruzante y unirse a la red como cadenas elásticamente activas o como cadenas pendientes mientras que las cadenas de PDMS monofuncionales actúan únicamente como cadenas pendientes o solubles. Por esta razón que en la Figura IV.1 se puede visualizar un máximo en la fracción de material pendiente a medida que avanza la reacción. Posteriormente, la mayoría de cadenas difuncionales presentan reacción en sus dos extremos y pasan a ser parte de la red como cadenas elásticamente activas. Sin embargo, el avance de reacción final no llega a ser tan alto como en las redes modelo sin B_1 (capítulo III), y se presenta un aumento en el material pendiente debido a la inclusión de polímero monofuncional en la mezcla reactiva, un aumento en la fracción de material soluble por las cadenas de polímero mono y difuncional que no lograron entrecruzarse a la red, y una disminución notoria en la fracción de material elásticamente activo debido a la competencia de cadenas B_2 y B_1 por reaccionar con las moléculas de entrecruzante y formar parte de la red, haciendo que las cadenas de polímero monofuncional dejen una mayor cantidad de cadenas de polímero difuncionales sin reaccionar aun cuando exista un balance estequiométrico entre los precursores. Este comportamiento se conserva en las redes cuya reacción involucra una mezcla de entrecruzantes, manteniendo la tendencia respecto a las redes sin defectos. En

consecuencia a la disminución de material elástico en la red, la fracción en volumen en equilibrio de polímero en la red hinchada aumenta a medida que la funcionalidad del punto de entrecruzamiento de las redes aumenta, observándose una disminución en esta variable con el agregado de cadenas monofuncionales (B1) (Tabla IV.3).

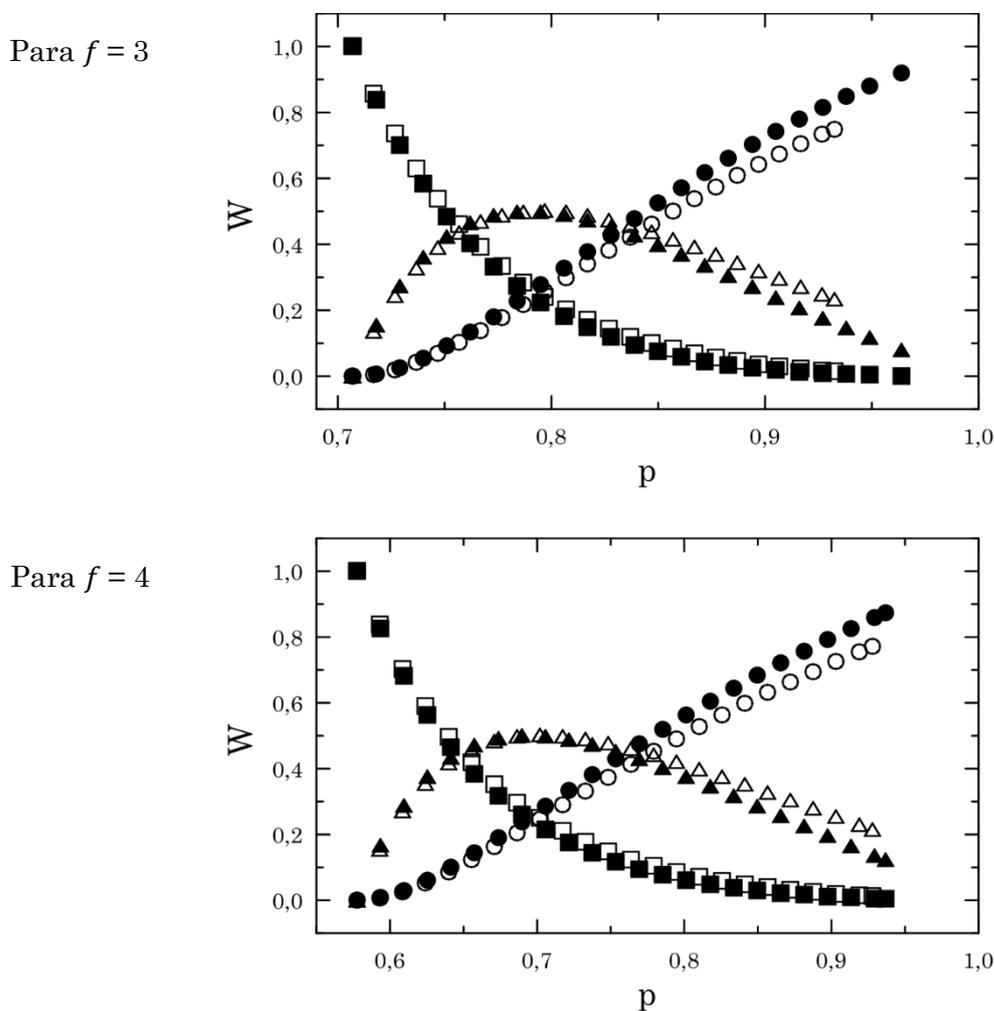


Figura IV.1. *Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo de PDMS. Los símbolos vacíos y llenos representan las redes modelo con 10 wt.% de B₁ y sin defectos, respectivamente. Símbolos: ○ W_E, △ W_P, y □ W_S.*

En la Figura IV.2 observamos la evolución de las fracciones de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción para redes de PDMS con funcionalidad del punto de entrecruzamiento constante ($f = 5$) y diferentes concentraciones de polímero monofuncional B₁, variando entre 1 wt.% y 15 wt.%. En la figura puede observarse claramente la tendencia generada por el aumento de la concentración de cadenas pendientes en las redes modelo de PDMS con funcionalidad constante; a medida que el avance de reacción aumenta la fracción de cadenas elásticamente activas sufre un descenso pronunciado, mientras que las fracciones de

material pendiente y soluble aumentan. Teniendo en cuenta las cantidades de polímero monofuncional adicionadas a las redes y los altos avances de reacción obtenidos para todas las redes con cadenas pendientes, se puede concluir que las cadenas pendientes son esencialmente lineales en todos los casos.

Al comparar las curvas obtenidas para las concentraciones de polímero monofuncional mínima y máxima, 1 wt.% y 15 wt.% respectivamente, se puede apreciar con mayor claridad el efecto de las cadenas pendientes sobre la estructura molecular de las redes modelo. Si bien en ambos casos la fracción de material pendiente alcanzada a reacción completa es mucho mayor que la adicionada en la mezcla inicial, los efectos en las fracciones de material elástico y soluble de cada una de las concentraciones son completamente diferentes. Para la red modelo con 1 wt.% de B₁ la reacción se ve inhibida de manera leve por las cadenas monofuncionales adicionadas, generando cerca de un 4% de cadenas de polímero difuncional con reacción en solo uno de sus extremos y un mínimo de cadenas de polímero mono y difuncionales que no reaccionan, teniendo una fracción de material soluble muy cercana a la obtenida para la misma red sin defectos. Por lo tanto, en estas redes se produce un incremento en el carácter viscoso sin sacrificar de manera significativa la componente elástica.

Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de polímero monofuncional adicionado, la fracción de material elástico disminuye significativamente. Es así como en la red modelo con 15 wt.% de B₁ se tiene una fracción de material elástico notoriamente disminuida por el aumento de restricciones generado por las cadenas de polímero monofuncional incluidas en la reacción. De esta manera, la fracción de material soluble y pendiente aumenta considerablemente, dejando de ser despreciables y afectando de manera significativa las respuestas elástica y viscosa de la red.

Adicionalmente, en la Tabla IV.4 son presentados parámetros estructurales como la densidad de entrecruzamientos efectivos (μ), la densidad de cadenas elásticamente activas (ν), el peso molecular en número de una cadena elásticamente activa (M_{ENT}) y el factor de entrelazamientos atrapados (T_e) para cada una de las redes sintetizadas. Su método de cálculo se describe en el Apéndice A.3 (ecuaciones A.62 - A.65).

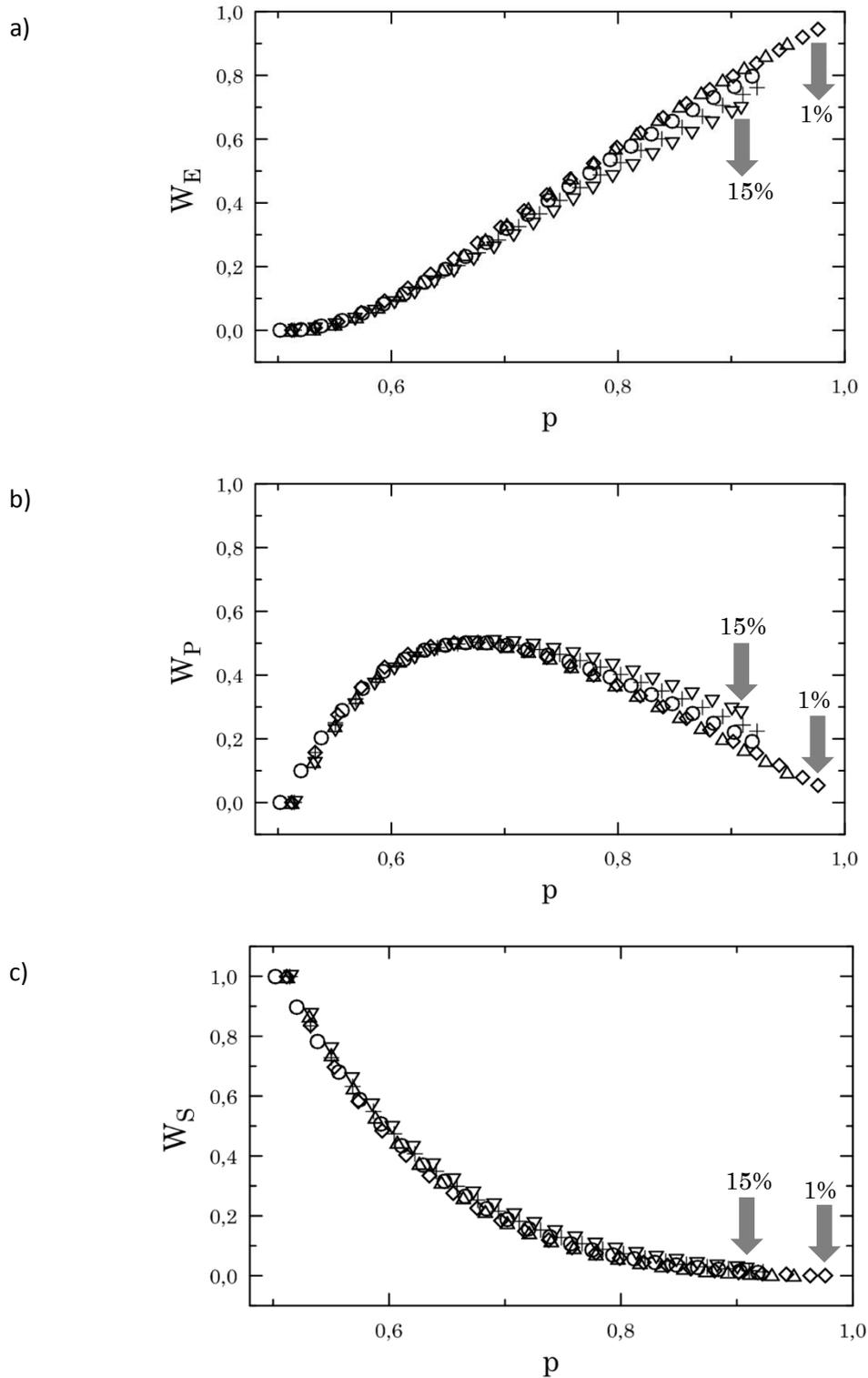


Figura IV.2. Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo de PDMS con $f = 5$, y diferentes concentraciones de polímero monofuncional B_1 . Símbolos: \triangle 0 wt.%, \diamond 1 wt.%, \circ 5 wt.%, $+$ 10 wt.% y ∇ 15 wt.%.

Tabla IV.4. Parámetros relacionados con las teorías de elasticidad de las gomas en redes modelo de PDMS con cadenas pendientes

Red	f	μ (mol/m ³)	ν (mol/m ³)	M_{ENT}	T_e
00-F4-00	3,000	62,94	94,40	9460	0,841
00-F4-25	3,254	66,16	107,01	8657	0,906
00-F4-60	3,598	59,69	104,02	8588	0,842
00-F4-75	3,745	42,26	71,02	9992	0,528
00-F4-100	4,000	55,50	100,90	8410	0,758
00-F8-25	5,004	52,28	105,98	8262	0,808
B1-10-F4-00	3,000	44,64	66,96	10880	0,688
B1-10-F4-10	3,096	56,86	87,77	9287	0,858
B1-10-F4-40	3,396	45,55	74,74	9796	0,693
B1-10-F4-60	3,594	48,90	83,59	9057	0,754
B1-10-F4-75	3,756	47,30	82,01	9015	0,703
B1-10-F4-100	4,000	49,31	88,76	8445	0,725
B1-1-F8-25	5,018	62,94	94,40	9460	0,841
B1-5-F8-25	4,991	66,16	107,01	8657	0,906
B1-10-F8-25	5,001	59,69	104,02	8588	0,842
B1-15-F8-25	5,000	42,26	71,02	9992	0,528

El aumento en la concentración de defectos estructurales, en este caso más puntualmente de cadenas pendientes, genera un descenso en la densidad de entrecruzamientos efectivos y de cadenas elásticamente activas. Como se profundizó en el capítulo anterior, es mucho más dificultoso para el entrecruzante trifuncional considerar sus moléculas como entrecruzamientos efectivos porque esto significaría haber reaccionado con el precursor B₂ en todos sus extremos reactivos, a diferencia de lo que ocurre con los otros entrecruzantes de funcionalidad mayor a 3. Por lo tanto, con el aumento de la funcionalidad se genera un incremento en las densidades de cadenas elásticamente activas y de entrecruzamientos efectivos. Sin embargo, aunque la tendencia se mantiene, los valores de las concentraciones decrecen

claramente debido a la inclusión de cadenas pendientes en las redes modelo, en comparación a los valores obtenidos para las redes sin defectos adicionados.

Por otro lado, el aumento de la concentración de cadenas pendientes en las redes modelo de PDMS resulta en la disminución de la concentración de entrecruzamientos efectivos como era de esperarse según los resultados obtenidos para las fracciones de material elástico, pendiente y soluble.

IV.4.2 Tiempos de Relajación Característicos

En el capítulo anterior se dio una breve explicación de los diferentes mecanismos que utilizan las redes modelo y los defectos incluidos en ellas, para relajarse y buscar nuevas configuraciones de equilibrio. Las cadenas que hacen parte de la red como material elástico se encuentran confinadas en un tubo conformado por el medio circundante, el cual permanece prácticamente invariable. Estas cadenas de precursor difuncional que reaccionan completamente definen la respuesta elástica de la red, por lo tanto, si la fracción de material elástico disminuye también lo hará la respuesta elástica de las redes. Por otro lado, los defectos presentes son relacionados con diferentes mecanismos de relajación, generando un aporte sustancial a la respuesta viscosa, definida por la concentración y el tipo de defecto.

En las redes modelo de este capítulo, el carácter viscoso se ve predominado por la concentración de cadenas pendientes incluidas en la mezcla reactiva inicial. A diferencia del capítulo anterior, el material pendiente en estas redes se encuentra conformado por cadenas de precursor difuncional con reacción en uno de sus extremos y cadenas de polímero monofuncional. Aun cuando todas las cadenas pendientes relajan mediante el mecanismo de retracción de brazo, sus longitudes hacen que sus tiempos de relajación característicos sean diferentes debido al número de entrelazamientos en los cuales se pueden ver involucradas. De esta manera, las cadenas pendientes obtenidas por la reacción del polímero monofuncional se verán involucradas en más entrelazamientos, presentando un tiempo de relajación característico mayor al de las cadenas pendientes generadas por la reacción parcial del precursor difuncional B₂.

El aumento de la fracción de material soluble en estas redes es notorio a comparación de los valores obtenidos en el capítulo III, y esta principalmente compuesto por cadenas de polímero difuncional que no presentaron reacción en ninguno de sus dos extremos. Dada la naturaleza de las cadenas libres atrapadas, los tiempos característicos de relajación son bajos, por lo que no contribuyen de

manera significativa a la dinámica a tiempos cortos, siendo casi despreciables en la respuesta viscosa de las redes modelo de PDMS estudiadas. Por lo que, el mayor aporte a la respuesta viscosa y el carácter disipativo en las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes lo realiza el material pendiente que solo relaja parcialmente a tiempos cortos.

IV.4.3 Módulo de Almacenamiento

La Figura IV.3 muestra las curvas maestras correspondientes al módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω) para las redes sintetizadas con 10 wt.% de cadenas pendientes y funcionalidad variable del punto de entrecruzamiento.

En el inciso anterior se vio como la variación de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento influye de manera notoria la estructura molecular de las redes modelo de PDMS, afectando las propiedades viscoelásticas de las mismas. A medida que la funcionalidad del punto de entrecruzamiento aumenta, su densidad de cadenas elásticamente activas se incrementa generando un mayor valor del módulo de almacenamiento. Esto se cumple para las redes que involucran los entrecruzantes tri y tetrafuncional. Sin embargo, para la red de funcionalidad 5 que involucra la mezcla de los entrecruzantes tetra y octafuncional, esta premisa no se cumple. Este comportamiento anómalo se puede atribuir a la diferencia que presenta la estructura molecular del entrecruzante A_8 en comparación a la estructura molecular de los otros dos entrecruzantes utilizados. La molécula de Octasilano POSS[®] es tipo cubo y presenta en cada uno de sus vértices grupos silano, los cuales posteriormente reaccionaran con los grupos vinilo del PDMS por reacción de hidrosililación. Dado que la distancia entre cada uno de sus vértices no es mucho mayor a la distancia entre los puntos funcionalizados de los entrecruzantes A_3 y A_4 , se tiene una molécula con mayor probabilidad de sufrir impedimentos estéricos de sus grupos funcionalizados no reaccionados. Esto sumado a la adición de cadenas monofuncionales mucho más largas que las de polímero difuncional hace que las moléculas de entrecruzante octafuncional solo reaccionen parcialmente y no generen la respuesta elástica esperada dado su funcionalidad promedio, teniendo así un valor en el módulo de almacenamiento mucho menor al esperado por la tendencia generada con el resto de las redes analizadas para una concentración de cadenas pendientes constante.

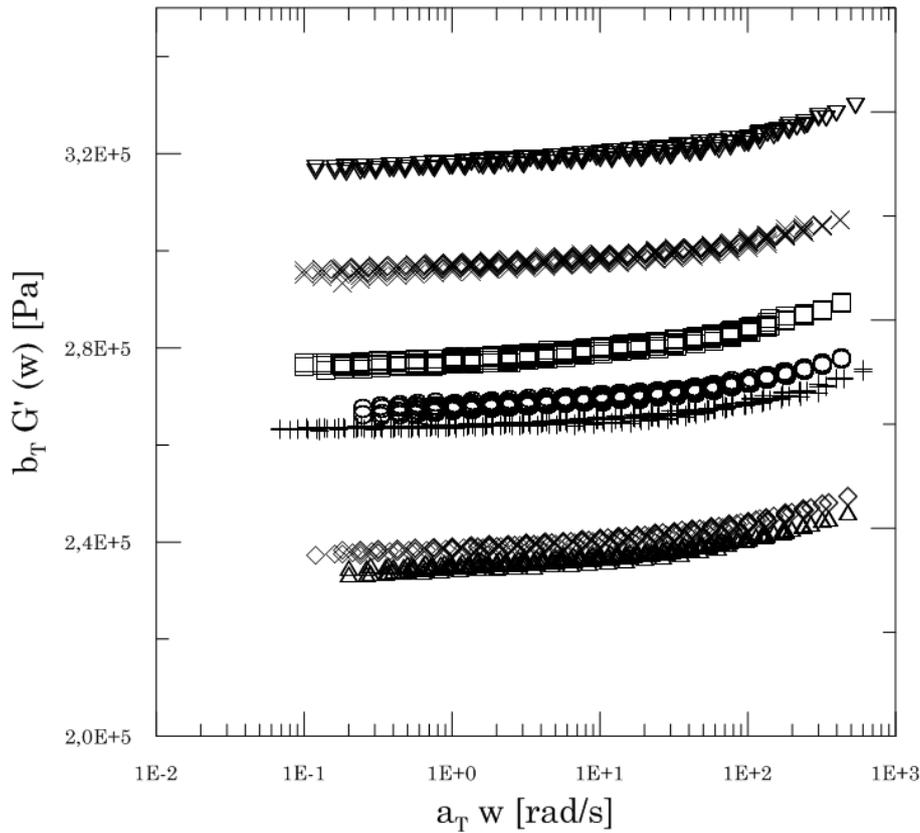


Figura IV.3. *Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f con 10 wt.% de cadenas pendientes (B_1) incluidas en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $\diamond f = 3,10$, $\circ f = 3,40$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$, $\nabla f = 4,00$ y $+ f = 5,00$.*

En la Figura IV.4 se muestran las curvas maestras correspondientes al módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω) para las redes sintetizadas con funcionalidad del punto de entrecruzamiento constante ($f = 5$) y diferentes proporciones de cadenas pendientes que variaron entre 1 wt.% y 15 wt.%. A medida que aumenta la concentración de polímero monofuncional adicionado a la red, la densidad de cadenas elásticamente activas disminuye lo que genera un decrecimiento en el valor del módulo de almacenamiento. Adicionalmente, se puede notar en las curvas maestras el efecto de la relajación de las cadenas pendientes en el módulo de almacenamiento, como un aumento en el módulo a medida que se avanza a la zona de altas frecuencias. Esto se debe a que a bajas frecuencias el material pendiente alcanza a relajarse por completo y no contribuye al comportamiento elástico. Por el contrario, cuando las frecuencias son altas, las cadenas pendientes se encuentran afectadas por los entrelazamientos presentes en la red, y no alcanzan a relajarse completamente en los tiempos característicos del ensayo mecánico. Por lo tanto, los entrelazamientos pasan a actuar como puntos de entrecruzamiento

efectivo transitorios y contribuyen de forma adicional al módulo. A medida que aumenta la concentración de en las redes este comportamiento se vuelve más evidente en la zona de altas frecuencias.

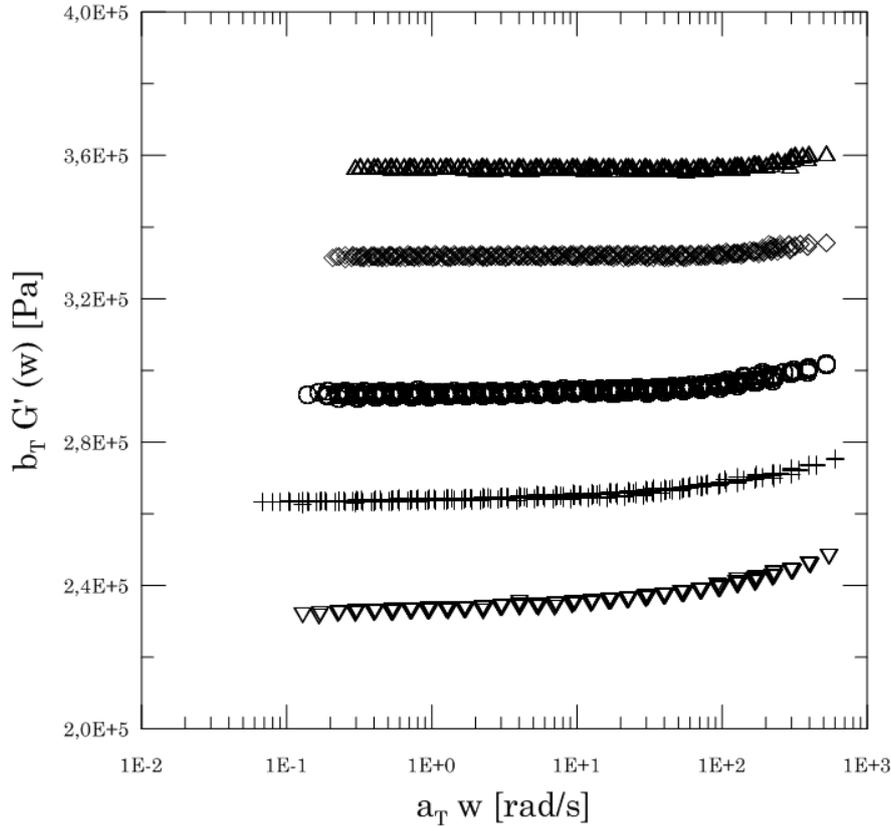


Figura IV.4. Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS con $f = 5$ y diferentes concentraciones de polímero monofuncional B_1 . Símbolos: Δ 0 wt.%, \diamond 1 wt.%, \circ 5 wt.%, $+$ 10 wt.% y ∇ 15 wt.%.

En la Tabla VI.5 se muestran los valores del módulo de almacenamiento de equilibrio ($G'_{\omega \rightarrow 0}$) teóricos, calculados a partir de las teorías de elasticidad de las gomas (Apéndice A.3), y experimentales. Las columnas 3, 4 y 5 representan los valores obtenidos a partir del uso de las teorías de elasticidad de las gomas de menor a mayor grado de complejidad debido a la inclusión de efectos que actúan de manera aditiva al carácter elástico de la red como los entrelazamientos. Se puede apreciar en esta tabla como las tendencias obtenidas experimentalmente se encuentran en buen acuerdo con la teoría, sobre todo para las redes de funcionalidad promedio constante ($f = 5$) en las cuales el incremento de la concentración de polímero monofuncional genera la disminución en el valor del módulo elástico de equilibrio. Aun cuando los valores teóricos calculados a partir de la ecuación III.4 son los que más se aproximan a los valores experimentales obtenidos para las redes modelo de

PDMS con cadenas pendientes, subestiman la contribución de los entrelazamientos y de diferentes factores que alejan a las redes de la idealidad, por lo que se encuentran muy por debajo de los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla IV.5. Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS con cadenas pendientes

Red	f	$G'_{\omega \rightarrow 0}$ (MPa)			
		ec. A.58	ec. A.60	ec. III.4	exptl.
00-F4-00	3,000	0,261	0,087	0,229	0,267
00-F4-25	3,254	0,296	0,113	0,266	0,320
00-F4-60	3,598	0,288	0,123	0,265	0,332
00-F4-75	3,745	0,291	0,128	0,269	0,338
00-F4-100	4,000	0,279	0,126	0,254	0,349
00-F8-25	5,004	0,293	0,149	0,285	0,357
B1-10-F4-00	3,000	0,185	0,062	0,178	0,235
B1-10-F4-10	3,096	0,243	0,086	0,230	0,239
B1-10-F4-40	3,396	0,207	0,081	0,198	0,268
B1-10-F4-60	3,594	0,231	0,096	0,223	0,278
B1-10-F4-75	3,756	0,227	0,086	0,215	0,297
B1-10-F4-100	4,000	0,246	0,109	0,232	0,318
B1-1-F8-25	5,018	0,271	0,127	0,280	0,332
B1-5-F8-25	4,991	0,213	0,092	0,210	0,293
B1-10-F8-25	5,001	0,203	0,088	0,208	0,263
B1-15-F8-25	5,000	0,181	0,077	0,188	0,232

IV.4.4 Módulo de Pérdida

La Figura IV.5 muestra las curvas maestras correspondientes al módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω) para las redes sintetizadas con 10 wt.% de cadenas pendientes y funcionalidad del punto de entrecruzamiento variable, oscilando entre 3 y 5.

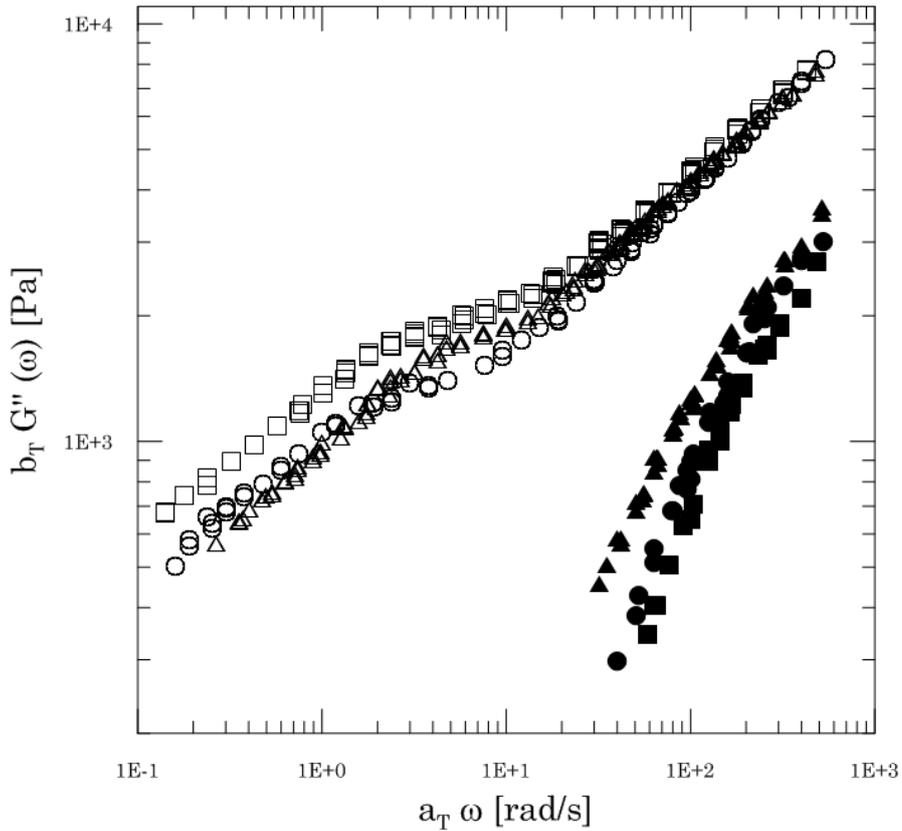


Figura IV.5. Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS. Los símbolos vacíos y llenos representan las redes modelo con 10 wt.% de B_1 y sin defectos, respectivamente. Símbolos: \triangle $f = 3,00$, \square $f = 3,60$, y \circ $f = 4,00$.

El módulo de pérdida en las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes aumenta en relación a sus análogos sin defectos B_1 . Esto debido principalmente a la reducción en la densidad de cadenas elásticamente activas y al aumento en el comportamiento viscoso con el incremento de la concentración las cadenas pendientes incluidas en la red, provocando como consecuencia que los procesos de relajación sean cada vez más lentos [25,26]. Si se extrapolaran las curvas maestras obtenidas para las redes modelo sin defectos hasta la zona de bajas frecuencias manteniendo su tendencia, la diferencia entre estas curvas y las curvas maestras obtenidas para las redes con cadenas pendientes sería de aproximadamente tres órdenes de magnitud, esta diferencia representa una mejora sustancial en el carácter disipativo para las redes que contienen 10 wt.% de polímero monofuncional en su mezcla reactiva. Sin embargo, el aumento en la funcionalidad del punto de entrecruzamiento no genera una respuesta viscosa notoriamente diferente en las

redes modelo de PDMS con cadenas pendientes analizadas dentro de las frecuencias en las cuales se realizaron los ensayos reológicos.

El modelo de reptación desarrollado por de Gennes [26] propone que las cadenas pendientes solo realizaran una contribución apreciable a las propiedades viscoelásticas de no-equilibrio de la red a frecuencias mayores que la inversa del tiempo de reptación. En el caso de las redes preparadas con concentración de cadenas pendientes constante se puede apreciar una incipiente meseta en el módulo causada por los entrelazamientos presentes en la red, que actúan a su vez como puntos de entrecruzamiento efectivos, evitando que las redes alcancen la zona de relajación terminal en el rango de frecuencias estudiado.

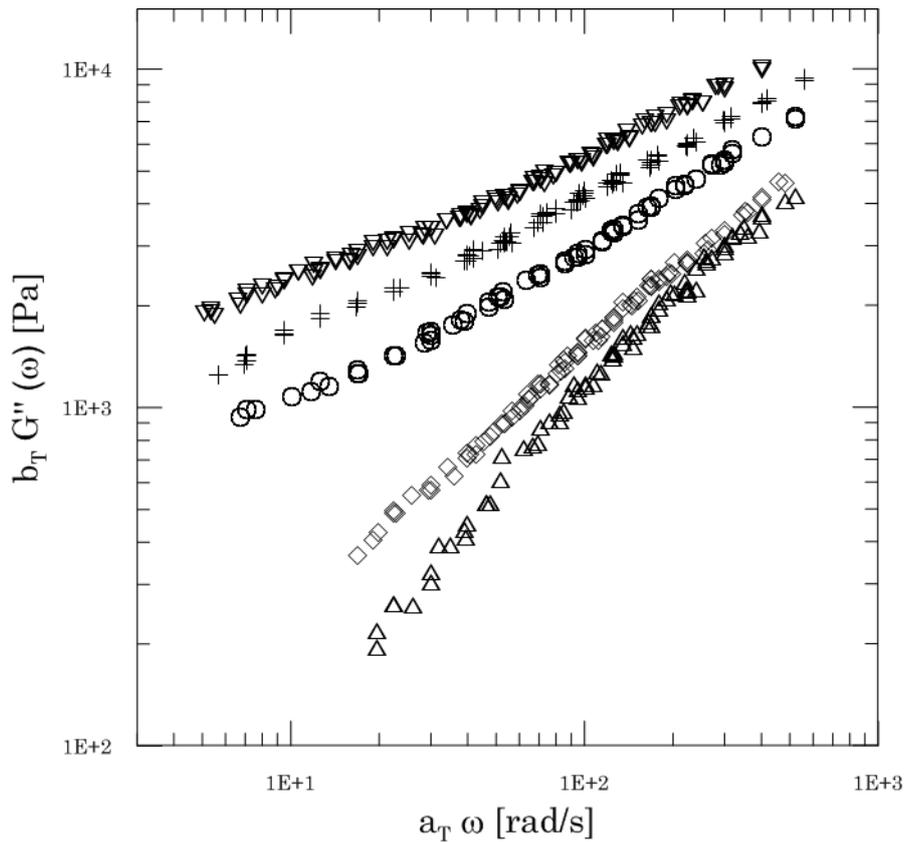


Figura IV.6. Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS con $f = 5$ y diferentes concentraciones de polímero monofuncional B_1 . Símbolos: \triangle 0 wt.%, \diamond 1 wt.%, \circ 5 wt.%, $+$ 10 wt.% y ∇ 15 wt.%.

De la misma manera, en la figura IV.6 muestra las curvas maestras correspondientes al módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω) para las redes sintetizadas con funcionalidad del punto de entrecruzamiento constante ($f = 5$) y diferentes proporciones de cadenas pendientes que variaron entre 1 wt.% y 15 wt.%. En estas redes se puede observar más claramente el efecto del aumento

de la concentración de cadenas pendientes sobre el módulo de pérdida. Teniendo así que las redes con concentraciones bajas de defectos presentan relajación completa y valores del módulo de pérdida más bajos mientras que el aumento en la concentración resulta en redes con curvas de módulo de pérdida que aumentan en valor aunque no alcanzan la zona de relajación final en el rango de frecuencias medido.

IV.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se analizó la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de PDMS con cadenas pendientes. Para tal fin, se sintetizaron sistemas diferentes de redes. El primero consistiendo en la síntesis de redes modelo con 10 wt.% de polímero monofuncional y funcionalidad del punto de entrecruzamiento variable entre 3 y 5, lograda a través del uso de entrecruzantes puros y mezclas de los mismos. El segundo sistema consistió en la síntesis de redes modelo con funcionalidad promedio igual a 5 y concentración de cadenas pendientes variable entre 1 wt.% y 15 wt.%.

La funcionalidad del punto de entrecruzamiento afecta las propiedades finales de las redes modelo, manteniendo las tendencias obtenidas en el capítulo anterior. El aumento de f y de la concentración de B_1 en las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes genera la disminución en fracción de cadenas elásticamente activas, y el aumento de las fracciones de material pendiente y soluble.

En cuanto a los ensayos reológicos, el incremento en la funcionalidad del punto de entrecruzamiento genera el aumento de la densidad de cadenas elásticamente activas, y por lo tanto, el aumento en G' en todos los casos excepto en la red conteniendo el entrecruzante A_3 en el cual se observa reacción parcial debido a impedimentos estéricos sobre las moléculas del mismo. Adicionalmente, se puede observar que el cambio en la funcionalidad del punto de entrecruzamiento no genera cambios en la respuesta viscoelástica de las redes con cadenas pendientes en las frecuencias a las cuales se realizaron los ensayos reológicos, aunque si presentan un aumento en el módulo de pérdida en comparación con las redes modelo sin cadenas monofuncionales.

En las redes con concentración de polímero monofuncional variable, puede observarse con el aumento de la concentración de B_1 la disminución del módulo de almacenamiento y el aumento del módulo de pérdida, aun cuando las redes con

mayores concentraciones de defecto no logren alcanzar la zona de relajación terminal en el rango de frecuencias analizado.

IV.6 NOMENCLATURA

A_f		Agente entrecruzante de funcionalidad f
A_3		Agente entrecruzantes trifuncional
A_4		Agente entrecruzantes tetrafuncional
A_8		Agente entrecruzantes octafuncional
B_1		Nomenclatura usada para los α -vinil poli(dimetil-siloxano)
B_2		Nomenclatura usada para los α,ω -divinil poli(dimetil-siloxano)
f		Funcionalidad del agente entrecruzante A_f
G'	[Pa]	Módulo de almacenamiento o elástico
G''	[Pa]	Módulo de pérdida o viscoso
M_{ENT}	[Da]	Peso molecular promedio en número de una cadena elásticamente activa
M_n	[Da]	Peso molecular promedio en número
M_w	[Da]	Peso molecular promedio en peso
p		Avance de reacción
PDMS		Poli(dimetilsiloxano)
POSS		Silsesquioxano Oligomérico Poliédrico
p_∞		Avance de reacción final
r		Imbalance estequiométrico
T	[K]	Temperatura
T_e		Factor de entrelazamientos atrapados
W_{A4}	[g/g]	Fracción en peso de entrecruzante tetrafuncional en la mezcla reactiva
W_{A8}	[g/g]	Fracción en peso de entrecruzante octafuncional en la mezcla reactiva
W_{B1}	[g/g]	Fracción en peso de polímero monofuncional en la mezcla reactiva

W_E	[g/g]	Fracción en peso de material elástico
W_P	[g/g]	Fracción en peso de material pendiente
W_S	[g/g]	Fracción en peso de material soluble
μ	[mol/m ³]	Concentración de puntos de entrecruzamiento
ν	[mol/m ³]	Concentración de cadenas elásticamente activas
ν_{2m}	[V/V]	Fracción en volumen de polímero en la red hinchada
ω	[rad/s]	Frecuencia de oscilación en ensayos de corte dinámico (Reología)

IV.7 REFERENCIAS

1. Clarson, S. J.; Mark, I. E. *Polymeric Materials Encyclopedia*; CRC Press: Boca Raton, **1996**.
2. Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*; Prentice Hall PTR; New Jersey, **1993**.
3. Valles, E. M.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **1979**, 12, 673.
4. Mark, J. E.; Sullivan, I. L. *J. Chem. Phys.* **1976**, 66, 1006.
5. Mark, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 202.
6. Mark, J. E. *Adv. Polym. Sci.* **1982**, 44, 1.
7. Lebrun I. J.; Porte, H. *Comprehensive Polymer Science*; Pergamon Press: Oxford, **1989**.
8. Meyers, K. O.; Bye, M. L.; Merrill, E. W. *Macromolecules* **1980**, 13, 1045.
9. Mark, J. E.; Rahalkar, R. R.; Sullivan, I. L. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 1794.
10. Llorente, M. A.; Mark, J. E. *Rubber Chem. Tech.* **1980**, 53, 988.
11. Mark, J. E. *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 1495.
12. Mark, J. E. *Polymer* **1985**, 17, 265.
13. Xu, P.; Mark, J. E. *Rubber Chem. Tech.* **1991**, 63, 276.
14. Sullivan J. L.; Mark, J. E.; Hampton, P. G.; Cohen, R. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2010.
15. Andrady, A. L.; Llorente, M. A.; Sharaf, M. A.; Rahalkar, R. R.; Sullivan, J. L.; Falender, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 1829.
16. Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1984**, 17, 360.
17. Roth, L. E. *Tesis Doctoral*; Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, **2004**.
18. Villar, M. A. *Tesis Doctoral*; Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, **1991**.
19. Vega, D. A.; Villar, M. A.; Alessandrini, J. L.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **2001**, 34, 4591.
20. Roth, L. E.; Vega, D. A.; Vallés, E. M.; Villar, M. A. *Polymer* **2004**, 45, 5923.
21. Villar, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1996**, 29, 4081.
22. Roth, L. E.; Agudelo, D. C.; Ressia, J. A.; Gómez, L. R.; Vallés, E. M.; Villar, M. A.; Vega, D. A. *Eur. Polym. J.* **2015**, 64, 1.
23. Agudelo, D. C.; Roth, L. E.; Vega, D. A.; Vallés, E. M.; Villar, M. A. *Polymer* **2014**, 55, 1061.

24. Villar, M. A.; Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *J. Macrom. Sci. Pure and Appl. Chem.* **1992**, A29(4&5), 391.
25. Doi, M. *Introduction to Polymer Physics*; Oxford University Press: Oxford, **1996**.
26. De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1979**.

CAPÍTULO V

INFLUENCIA DE LA FUNCIONALIDAD
DEL PUNTO DE ENTRECruzAMIENTO
DE REDES MODELO DE PDMS CON
CADENAS LIBRES ATRAPADAS

V.1 RESUMEN

En este Capítulo se estudió la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento sobre la estructura molecular y propiedades viscoelásticas de redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) con cadenas libres atrapadas (B_0). Con tal fin, se sintetizaron redes modelo de PDMS incluyendo 10 wt.% de cadenas de poli(dimetilsiloxano) sin extremos funcionalizados a la mezcla reactiva. Posteriormente, se realizó la caracterización molecular y reológica de las redes con el fin de analizar la relación entre su estructura molecular y sus propiedades finales. La inclusión de cadenas libres atrapadas en las redes modifica notoriamente su estructura molecular por tener un efecto diluyente que impone restricciones físicas dentro de la reacción de hidrosililación, disminuyendo el carácter elástico y aumentando el carácter viscoso y la capacidad disipativa dentro de las redes modelo de PDMS.

V.2 INTRODUCCIÓN

En los dos últimos Capítulos se estudió la influencia de algunos de los parámetros de la estructura molecular en las redes poliméricas y su relación con las propiedades finales de las mismas. Dentro de estos parámetros, se analizó la influencia de las cadenas pendientes sobre las propiedades viscoelásticas de las redes modelo (Capítulo IV). Al igual que las cadenas pendientes, las cadenas sueltas constituyen uno de los defectos estructurales más comunes en las redes modelo, y de vital importancia pues su presencia en la red modifica drásticamente sus propiedades dinámico-mecánicas [1-6].

Ferry y col. realizaron los primeros estudios experimentales sobre el comportamiento dinámico de cadenas libres atrapadas dentro de una red, empleando cadenas sueltas dentro de una matriz polimérica con estructuras químicas diferentes [7-11]. Por tal motivo, los componentes presentaron problemas de miscibilidad y diferencias notorias entre los coeficientes de fricción monoméricos de los polímeros utilizados, dificultando la interpretación cuantitativa de los resultados obtenidos a través de su estudio experimental. Este problema fue resuelto mediante la síntesis de redes poliméricas con cadenas libres atrapadas de composición química idéntica a la matriz polimérica, con el poli(dimetilsiloxano) como una de las opciones más utilizadas para tal fin [12-14]. Sin embargo, seguían existiendo inconvenientes al momento del análisis de los resultados dado que el

método de síntesis utilizado generaba estructuras moleculares desconocidas bien fuera por entrecruzamiento al azar [15-17] o por el uso de polímeros con una alta distribución de pesos moleculares [13,14].

Consecutivamente, los estudios se volcaron a analizar el mecanismo de relajación de las cadenas libres atrapadas dentro de las redes modelo. La teoría de reptación original (Capítulo II) predice una dependencia cubica del tiempo de relajación terminal (τ_r) con la masa molecular (M) de las cadenas libres atrapadas lineales $\tau_r \sim M^3$ [2,4]. Sin embargo, varios trabajos posteriores mostraron resultados experimentales en los cuales el tiempo de relajación de estas cadenas se escala como $\tau_r \sim M^{3.3-3.6}$ [1,2,12,17]. Urayama y col. desarrollaron trabajos experimentales en los cuales comprobaron que la discrepancia entre los exponentes teórico y experimental se encuentra influenciada por el efecto del tamaño del reticulado de la red sobre la dinámica de las cadenas libres atrapadas [12]. En estos estudios se determinó que si el tamaño del reticulado de la red (M_x) es menor que la masa molecular entre entrelazamientos (M_e) la dinámica de las cadenas libres atrapadas concuerda con el modelo de reptación. Si por el contrario, M_x es comparable con M_e , entonces la dinámica de las cadenas libres atrapadas es descripta adecuadamente con el modelo de reptación considerando la fluctuación del tubo [12,17].

de Gennes abordó el estudio del efecto de M_x sobre la dinámica de las cadenas libres atrapadas de forma teórica [18]. En su trabajo se muestra que la difusión de las cadenas poliméricas a través de la red depende, principalmente, de su peso molecular y del tamaño del reticulado de la red. En el caso de redes poliméricas con cadenas sueltas lineales de peso molecular mucho mayor al tamaño del reticulado de la red ($M > M_x$) se establece que para M_x comparable o mayor a M_e la dinámica de las cadenas libres atrapadas obedece la teoría de reptación original, mientras que en el caso contrario ($M_x < M_e$) la difusión de las cadenas se encuentra notoriamente restringida y retardada por efecto de “estrangulación”. Este principio ha sido observado experimentalmente en redes con alta densidad de entrecruzamientos [12,16].

En nuestro grupo de trabajo se han realizado estudios para determinar la influencia de las cadenas libres atrapadas en las propiedades viscoelásticas de redes modelo de PDMS mediante la adición de cantidades conocidas de macromoléculas lineales sin grupos reactivos (B_0), con diferentes concentraciones y pesos moleculares [19]. Utilizando los estudios reológicos de estas redes modelo se realizó la correlación de las propiedades finales de las redes con los modelos teóricos que describen su

dinámica de relajación. Siendo de gran importancia las cadenas libres atrapadas en las investigaciones sobre la relación estructura-propiedades, en este Capítulo se estudió la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento sobre las propiedades viscoelásticas de redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas. Para el desarrollo de este análisis se sintetizaron redes modelo con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento y 10 wt.% de B₀. A continuación se describen los métodos experimentales empleados para la síntesis y caracterización de las redes y posteriormente se procede al análisis de los resultados obtenidos.

V.3 EXPERIMENTAL

La preparación de redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas se realizó con los procedimientos experimentales descritos en el Capítulo III. En la reacción de hidrosililación de las redes se utilizó un prepolímero difuncional comercial (United Chemical Technologies, Inc.), α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano) (B₂), se emplearon entrecruzantes de funcionalidad 3 (feniltris(dimetilsiloxi)silano, A₃) (United Chemical Technologies, Inc.), y 4 (tetrakis(dimetilsiloxi)silano, A₄) (United Chemical Technologies, Inc.) puros, y mezclas de los mismos en diferentes proporciones. Como catalizador de la reacción se utilizó una sal de platino (cis-diclorobis[diethyl-sulfuro]-platino[II]). Para la obtención de cadenas libres de características definidas atrapadas en las redes modelo de PDMS, se incluyeron en la mezcla reactiva cantidades específicas de un polímero lineal inerte de PDMS (B₀) obtenido en un trabajo previo del grupo obtenido a partir de la neutralización del grupo reactivo vinilo presente en el polímero monofuncional utilizado en el Capítulo IV como material pendiente [19]. En la Tabla V.1 se muestra la caracterización molecular de los reactivos utilizados en la reacción de entrecruzamiento.

Como se realizó en el Capítulo III, los reactivos fueron pesados en proporciones estequiométricas con el objetivo de alcanzar el máximo avance de reacción final. Adicionalmente se incluyó en la mezcla reactiva 10 wt.% de cadenas de PDMS sin extremos reactivos (B₀). En la Tabla V.2 se pueden encontrar las composiciones iniciales de las redes modelo sintetizadas con el fin de analizar la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo con cadenas libres atrapadas.

Tabla V.1. Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas

Polímero	Mn (GPC)	Mw (GPC)	Mw/Mn (GPC)
B ₂	7.900	22.100	2,8
B ₀	47.800	51.300	1,07
Entrecruzantes	(A ₃)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₃ SiC ₆ H ₅	
	(A ₄)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₄ Si	
Catalizador	cis-Pt((C ₂ H ₅) ₂ S) ₂ Cl ₂)		

Tabla V.2. Nomenclatura y composiciones iniciales de redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas

Red	Entrecruzantes	<i>f</i>	<i>r</i> ^(a)	W _{A4} ^(b) (wt%)	W _{B0} (wt%)
00-F4-00	A ₄	3,000	1,000		
00-F4-25	A ₄	3,254	1,002	0,254	
00-F4-60	A ₄	3,598	0,998	0,598	
00-F4-75	A ₄	3,745	0,999	0,745	
00-F4-100	A ₄	4,000	1,000	1,000	
B0-10-F4-00	A ₃	3,000	1,001		0,100
B0-10-F4-10	A ₄ + A ₃	3,097	0,999	0,097	0,099
B0-10-F4-25	A ₄ + A ₃	3,251	1,001	0,251	1,000
B0-10-F4-40	A ₄ + A ₃	3,397	1,000	0,397	0,997
B0-10-F4-60	A ₄ + A ₃	3,608	1,002	0,608	0,995
B0-10-F4-75	A ₄ + A ₃	3,752	1,001	0,752	0,975
B0-10-F4-100	A ₄	4,000	1,003	1,000	0,950

^(a) normalizado según la ecuación III.1

^(b) en la mezcla de entrecruzantes (A₃ + A₄)

En la Tabla V.3 se pueden encontrar los resultados de la caracterización de las redes modelo de PDMS conteniendo cadenas libres atrapadas. A su vez, son incluidos en la Tabla algunos de los resultados obtenidos en el Capítulo III para su posterior análisis conjunto.

Los procesos de síntesis y posterior caracterización de las redes modelo de PDMS se encuentran descritos en el Capítulo III. A partir de la caracterización reológica se obtuvieron los módulos elástico $G'(\omega)$ y de pérdida $G''(\omega)$, utilizando el principio de superposición tiempo-temperatura (Apendice A.II) se realizaron las curvas maestras de las propiedades viscoelásticas a la temperatura de curado.

Tabla V.3. Principales Características de las redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas

Red	f	W_E (g/g)	W_P (g/g)	W_S (g/g)	p_∞	U_{2m} (V/V)
00-F4-00	3,000	0,919	0,079	0,002	0,964	0,223
00-F4-25	3,254	0,953	0,046	0,001	0,976	0,239
00-F4-60	3,598	0,919	0,079	0,002	0,962	0,240
00-F4-75	3,745	0,730	0,249	0,021	0,876	0,277
00-F4-100	4,000	0,873	0,123	0,004	0,936	0,244
B0-10-F4-00	3,000	0,543	0,388	0,069	0,854	0,203
B0-10-F4-10	3,097	0,582	0,362	0,056	0,858	0,216
B0-10-F4-25	3,251	0,517	0,405	0,078	0,829	0,236
B0-10-F4-40	3,397	0,557	0,380	0,064	0,831	0,218
B0-10-F4-60	3,608	0,565	0,374	0,061	0,821	0,228
B0-10-F4-75	3,752	0,532	0,396	0,072	0,802	0,239
B0-10-F4-100	4,000	0,559	0,378	0,063	0,798	0,245

V.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.4.1 Estructura Molecular

Los parámetros moleculares como el imbalance estequiométrico (r) y la fracción en peso de material soluble (W_S) obtenido a partir de la extracción de solubles, se encuentran en las Tablas V.2 y V.3, respectivamente. Estos parámetros fueron normalizados utilizando la ecuación III.1, por medio del uso de los valores óptimos obtenidos para las redes modelo de PDMS en trabajos previos [20,21]. Otros

parámetros como el avance de reacción final (p_∞) y las fracciones en peso de material elástico (W_E) y pendiente (W_P), se calcularon utilizando el método recursivo profundizado en el Apéndice A.3. Es necesario tener en cuenta que dentro de los cálculos realizados a partir del método recursivo no se incluyen las cadenas sueltas adicionadas a las redes modelo debido a que estas no participan en uniones químicas en la reacción de síntesis de la red.

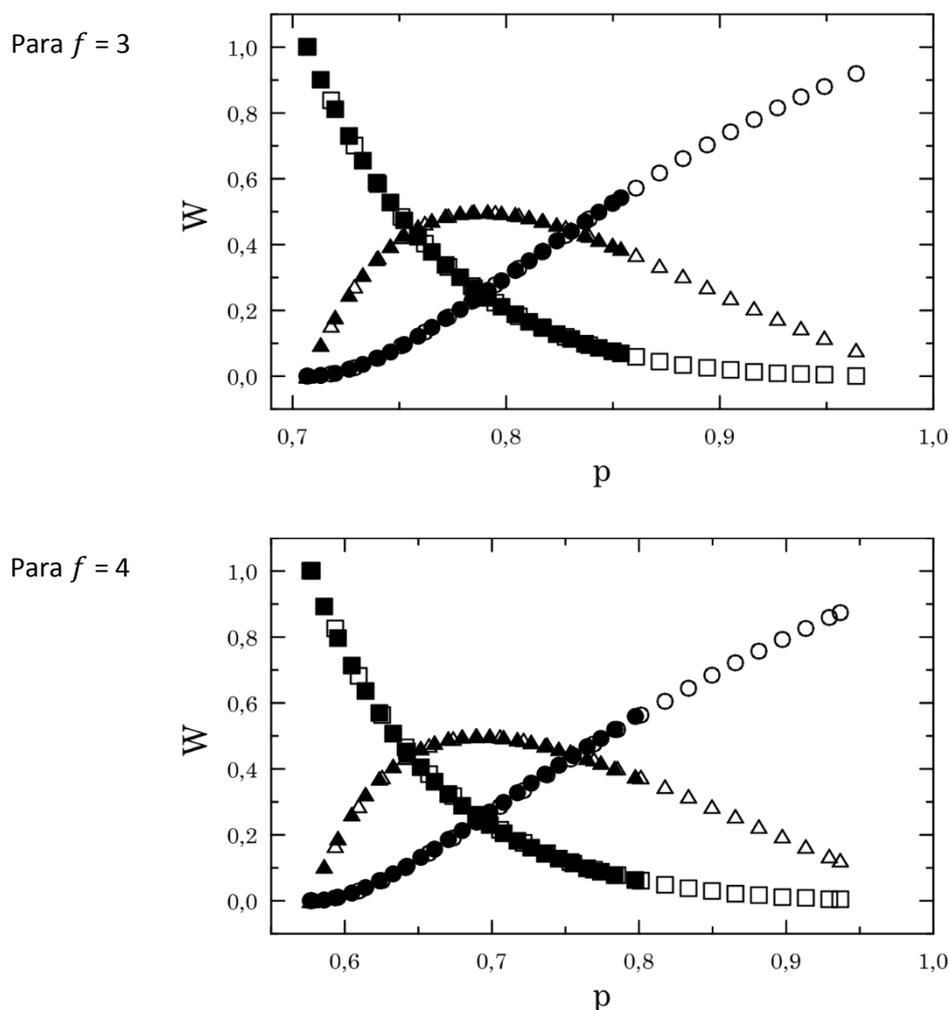


Figura V.1. Fracción de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción en redes modelo de PDMS. Los símbolos vacíos y llenos representan las redes modelo con 10 wt.% de B_0 y sin defectos, respectivamente. Símbolos: \circ W_E , \triangle W_P , y \square W_S .

La Figura V.1 representa la evolución de las fracciones de material elástico, pendiente y soluble en función del avance de reacción para las redes modelo de PDMS con 10 wt.% de B_0 y sin defectos, para funcionalidades del punto de entrecruzamiento de 3 y 4, respectivamente. La adición de cadenas sueltas sin extremos funcionalizados tiene un efecto de dilución en la mezcla reactiva. Dado que estas

redes poseen las mismas composiciones de polímero difuncional y entrecruzantes que las redes modelo de PDMS sin defectos agregados, el punto de gelificación permanece constante al igual que la tendencia presentada por las fracciones en peso de material elástico, pendiente y soluble con el incremento en el avance de reacción. Sin embargo, debido a las restricciones físicas y efecto de dilución generados por el PDMS inerte (B_0) sobre las moléculas de polímero difuncional y de entrecruzante, es alcanzado p_∞ a avances de reacción menores que los presentados por las redes modelo de PDMS sin defectos adicionados; obteniendo avances de reacción final reducidos hasta en un $\sim 15\%$, con respecto a los valores de p_∞ obtenidos para las redes modelo de PDMS sin defectos adicionados (Capítulo III).

A diferencia de las cadenas monofuncionales incluidas en las redes modelo del Capítulo IV que, mediante su extremo funcionalizado, reaccionan con las moléculas de entrecruzante y pasan a formar parte de la red, las cadenas de polímero sin extremos funcionalizados no hacen parte de la red. Por lo tanto, el material pendiente en estas redes solo se encuentra conformado por las cadenas de polímero difuncional que solo reaccionaron parcialmente, y su evolución a través del incremento en el avance de reacción también se encuentra marcada por un máximo cuando la mayoría de cadenas de entrecruzante difuncional solo se encuentran entrecruzadas a la red por uno de sus extremos. Posteriormente, de la misma manera que en las redes sin defectos adicionados (Capítulo III), las cadenas difuncionales se entrecruzan por su extremo libre generando el aumento continuado en la fracción de material elástico y la disminución pronunciada en la fracción de material pendiente.

Dado que el avance de reacción final para estas redes se encuentra rondando el $p_\infty \sim 0,82$, la fracción en peso de material elástico para estas redes nunca llega a ser tan alta como en las redes modelo sin defectos. W_E decrece aproximadamente un 40% en comparación a los valores obtenidos para las redes modelo sin defectos y un $\sim 30\%$ en comparación a los valores obtenidos para las redes modelo con 10 wt.% de cadenas pendientes.

En una contraposición esperada, la fracción de material pendiente presenta un incremento elevado, cuadruplicando la fracción en peso de material pendiente obtenida para redes modelo de PDMS sin defectos adicionados. De la misma manera, la fracción de material pendiente en estas redes sobrepasa con creces la fracción de material pendiente calculada para las redes modelo de PDMS con B_1 , comprensible dado que la dilución proporcionada por las moléculas de PDMS sin extremos funcionalizados no solo aleja las moléculas de polímero difuncional y los puntos de

entrecruzamiento, sino que adicionalmente puede generar impedimentos estéricos sobre las pequeñas moléculas de entrecruzante, generando así una alta cantidad de material pendiente y soluble con complejidad muy superior a la presentada por las redes de los Capítulos anteriores.

Por otro lado, la fracción en peso de material soluble es menor a la cantidad de cadenas sueltas adicionadas a la mezcla reactiva, lo que demuestra que a pesar de realizar procesos de extracción de solubles del doble de tiempo que con las demás redes, gran parte de las cadenas libres presentan interacciones físicas que le impiden salir de la red con el proceso de extracción. Aunque los resultados obtenidos subestiman la fracción de material soluble en estas redes, sus valores, al igual que los valores de W_p , son notoriamente superiores en comparación a las redes obtenidas en Capítulos anteriores.

Tabla V.4. Parámetros relacionados con las teorías de elasticidad de las gomas de redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas

Red	f	μ (mol/m³)	ν (mol/m³)	M_{ENT}	T_e
00-F4-00	3,000	62,94	94,40	9460	0,841
00-F4-25	3,254	66,16	107,01	8657	0,906
00-F4-60	3,598	59,69	104,02	8588	0,842
00-F4-75	3,745	42,26	71,02	9992	0,528
00-F4-100	4,000	55,50	100,90	8410	0,758
B0-10-F4-00	3,000	19,89	29,83	17693	0,291
B0-10-F4-10	3,097	23,85	36,47	15516	0,334
B0-10-F4-25	3,251	20,39	31,76	15819	0,263
B0-10-F4-40	3,397	24,51	38,85	13927	0,305
B0-10-F4-60	3,608	26,67	42,95	12790	0,315
B0-10-F4-75	3,752	24,89	40,16	12871	0,279
B0-10-F4-100	4,000	28,34	46,33	11723	0,308

En la Tabla V.4 se pueden encontrar otros parámetros estructurales asociados a las teorías de elasticidad de las gomas tales como: densidad de

entrecruzamientos efectivos (μ), densidad de cadenas elásticamente activas (ν), peso molecular en número de una cadena elásticamente activa (M_{ENT}) y factor de entrelazamientos atrapados (T_e) para cada una de las redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas sintetizadas para este Capítulo. Su método de cálculo se encuentra especificado en el Apéndice A.3, ecuaciones A.62 - A.65.

El efecto de dilución que produce las cadenas libres atrapadas en las redes modelo de PDMS estudiadas en este Capítulo, genera un descenso en la densidad de entrecruzamientos efectivos y de cadenas elásticamente activas a casi un tercio de los valores obtenidos para las redes modelo sin defectos incluidos. Sin embargo, la tendencia obtenida para las redes de los Capítulos anteriores se mantiene intacta en las redes de PDMS con cadenas libres atrapadas. A menores funcionalidades del punto de entrecruzamiento las densidades de cadenas elásticamente activas y de entrecruzamientos efectivos disminuyen debido a la dificultad con la que cuenta el entrecruzante trifuncional para considerarse un entrecruzamiento efectivo en comparación con los entrecruzantes tetra y octafuncionales.

El peso molecular en número de una cadena elásticamente activa (M_{ENT}), fue calculado a partir de la relación entre la fracción de material elástico y la densidad de cadenas elásticamente activas, como se expresó en la ecuación III.2. Los valores de M_{ENT} presentan una elevación visible en comparación de sus análogas sin defectos incluidos, duplicando el valor del peso molecular del PDMS difuncional utilizado en la reacción de síntesis. A pesar del cambio notorio, su tendencia se mantiene, presentando una marcada disminución a medida que la funcionalidad del punto de entrecruzamiento aumenta. Encontrándose en buen acuerdo con los modelos de campo medio que predicen que el aumento de funcionalidad del punto de entrecruzamiento favorece el carácter elástico de las redes modelo de PDMS, aun cuando todos los parámetros disminuyen notoriamente en comparación a los obtenidos en el Capítulo III.

V.4.2 Tiempos de Relajación Característicos

En las redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas se presentan las mismas 3 componentes que determinan la dinámica de relajación de las redes modelo estudiadas, los mecanismos de relajación de las cadenas elásticamente activas mediante relajación constreñida en un tubo casi invariante, de las cadenas pendientes mediante retracción de brazo y de las cadenas libres atrapadas por medio de reptación.

La composición del material libre atrapado difiere mucho de las redes modelo obtenidas en el Capítulo III, dada la inclusión del 10 wt.% de cadenas de PDMS inertes. Las cadenas de B_0 tienen un efecto de disolvente dentro de la reacción, al mismo tiempo, inhiben el movimiento libre de las cadenas de polímero difuncional, impidiendo que la reacción alcance avances de reacción final altos. Con lo cual se obtiene en la red material libre atrapado de dos fuentes diferentes: por un lado se tienen cadenas de polímero difuncional que no presentaron reacción en sus extremos con tiempo de relajación terminal característico de $\tau_d \sim 10^{-6}$ [21], y por el otro lado se presentan cadenas de polímero inerte de mayor peso molecular con tiempo de relajación característicos de $\tau_d \sim 10^{-4}$ [22]. Si bien estos tiempos característicos son los suficientemente rápidos como para tener relajación completa a tiempos cortos y no afectar de manera significativa la respuesta viscosa de la red, el hecho de lograr avances de reacción final mucho menores por el efecto diluyente de las cadenas libres adicionadas, genera que el material elástico disminuya y, de igual manera, la respuesta elástica de la red.

Por otro lado, para las redes sintetizadas con cadenas libres atrapadas se obtiene la misma composición de material pendiente que para las redes modelo de PDMS sin defectos incluidos en su mezcla reactiva, es decir, cadenas de polímero difuncional que solo presentaron reacción en uno de sus extremos y, por ende, tienen un extremo libre que utiliza el mecanismo de relajación de brazo desde la punta del extremo para regresar sobre si misma dentro del tubo que la confina hasta un punto en el cual pueda tomar un camino que le permite encontrar una posición de equilibrio dentro de otro tubo confinante completamente diferente. Estas cadenas pendientes presentan tiempos de relajación característicos de $\tau_d \sim 10^{-3}$ [22]. Al ser mucho mayores que los tiempos de relajación característicos del material libre atrapado, dominan la respuesta dinámica de la red a tiempos cortos, este factor sumado al incremento en la fracción de material pendiente en comparación a las redes obtenidas en el Capítulo III, hace que la respuesta viscosa de las redes modelo con cadenas libres atrapadas sea ligeramente mayor pero conserve las tendencias observadas, alcanzando a relajarse completamente en el rango de frecuencias estudiado.

V.4.3 Módulo de Almacenamiento

La Figura V.2 muestra las curvas maestras correspondientes al módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω) para las redes sintetizadas con

10 wt.% de cadenas libres atrapadas y funcionalidad variable del punto de entrecruzamiento.

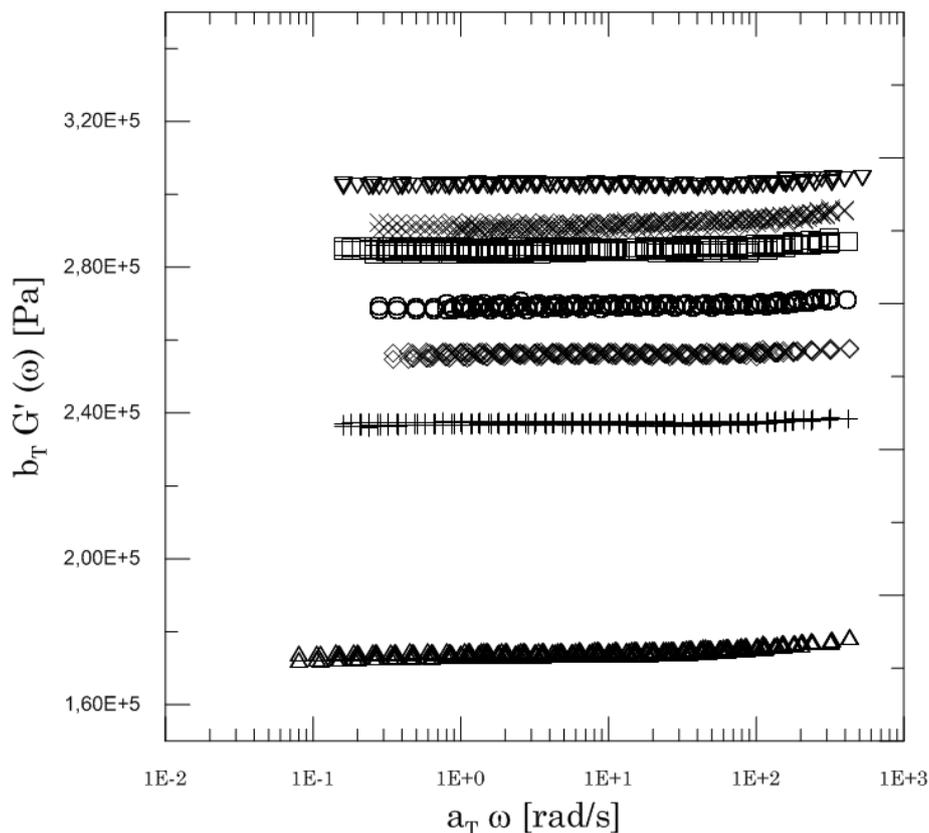


Figura V.2. Módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f con 10 wt.% de cadenas sueltas (B_0) incluidas en la mezcla reactiva. Símbolos: \triangle $f = 3,00$, $+$ $f = 3,10$, \diamond $f = 3,25$, \circ $f = 3,40$, \square $f = 3,60$, \times $f = 3,75$ y ∇ $f = 4,00$.

La adición de cadenas libres de polímero inerte a las redes modelo de PDMS da como resultado una disminución en las curvas maestras del módulo elástico en comparación a las redes sin defectos, debido a la disminución del carácter elástico de la red evidenciado en el inciso anterior mediante la visualización del decrecimiento en los valores de las densidades de cadenas elásticamente activas y entrecruzamientos efectivos para las redes conteniendo B_0 . Adicionalmente, la disminución del carácter elástico en estas redes se ve reflejado en el aumento de las fracciones de material pendiente y soluble. Sin embargo, en la Figura V.2 no se observan aumentos en las curvas maestras de los módulos de almacenamiento a altas frecuencias, por lo tanto se puede concluir que los defectos presentes en la red, relajan completamente a tiempos cortos dentro del rango de frecuencias estudiado.

La Figura V.3 se obtuvo mediante el uso del escalado descrito en la ecuación III.3 para el módulo de almacenamiento de equilibrio a bajas frecuencias en relación con la funcionalidad del punto de entrecruzamiento, obtenido a partir de las teorías clásicas de elasticidad de las gomas. En la Figura se pueden encontrar representados los valores de los resultados teóricos y experimentales para redes modelo de PDMS sin defectos, y los resultados experimentales para las redes con cadenas libres atrapadas.

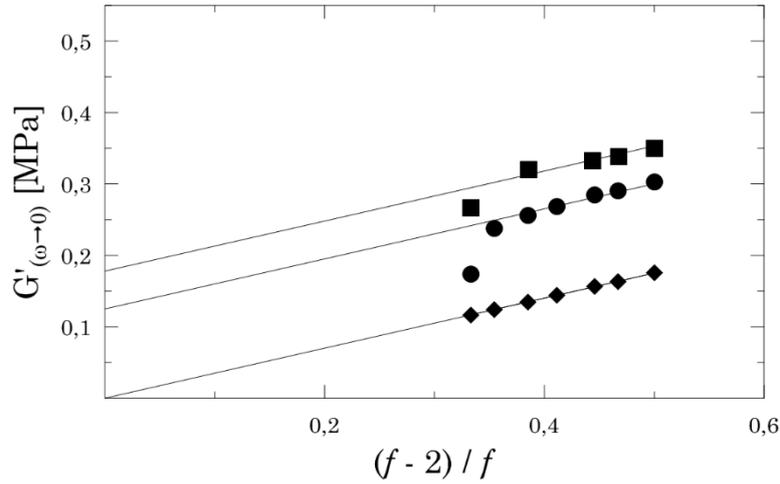


Figura V.3. Módulo de almacenamiento de equilibrio medido a bajas frecuencias ($G'_{\omega \rightarrow 0}$) en función de $(f-2)/f$, $T_0 = 333$ K. Redes modelo de PDMS preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f . Símbolos: ■ resultados experimentales para redes sin defectos incluidos, ● resultados experimentales para redes con 10 wt.% de B_0 , y ♦ resultados teóricos para redes modelo de PDMS.

Acorde a la teoría clásica $G'_{\omega \rightarrow 0} \sim (f-2)/f$ para sistemas con una contribución despreciable de entrelazamientos atrapados. Entonces, cuando $f \rightarrow 2$ se tiene que $G'_{\omega \rightarrow 0} \rightarrow 0$, caso en el cual los “entrecruzantes” se transformarían en extensores de cadena.

Tal como se discutió en los Capítulos anteriores, los entrelazamientos atrapados contribuyen de manera significativa a la elasticidad de la red. Como consecuencia, $G'_{\omega \rightarrow 0}$ extrapola a valores positivos cuando $f \rightarrow 2$. Se puede observar en la Figura V.3 que mientras para las redes sin defectos lineales incluidos $G'_{\omega \rightarrow 0}$ extrapola a 0,178 MPa, en las redes que contienen 10 wt.% de cadenas libres atrapadas, $G'_{\omega \rightarrow 0}$ tiende a 0,125 MPa.

De acuerdo al modelo de Colby-Rubinstein, en presencia de un diluyente θ , el modelo de equilibrio de una red decae con la fracción de polímero (Φ) como $G \sim \Phi^{7/3}$ [23]. Considerando que en este caso el tiempo de relajación característico de las

cadena B_0 es muy bajo ($\tau \sim 10^{-5}$ s), estas cadenas están completamente relajadas en la escala de tiempos típicos de los ensayos reológicos y pueden considerarse como un solvente θ [23].

Considerando $\Phi = 0,9$ (10 wt.% de cadenas B_0) se tiene $G \sim 0,14$ MPa, en buen acuerdo con el valor de $G'_{\omega \rightarrow 0} = 0,125$ MPa observado en la Figura V.3. La diferencia mínima entre estos dos valores radica, principalmente, en el carácter disolutivo que implica la adición de B_0 a la mezcla reactiva y su inhibición en la reacción de curado de la red.

Las redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas presentan entrelazamientos en su estructura, por lo que los modelos teóricos que no tienen en cuenta los entrelazamientos para realizar la predicción de los valores de los módulos de almacenamiento de equilibrio se encuentran muy por debajo de los valores reales obtenidos experimentalmente a la mínima frecuencia estudiada mediante los ensayos reológicos.

En la Tabla V.5 se muestran los valores del módulo de almacenamiento de equilibrio ($G'_{\omega \rightarrow 0}$) teóricos, calculados a partir de las teorías de elasticidad de las gomas explicadas en el apéndice A.2, y experimentales. En las columnas 3, 4 y 5 se muestran los resultados teóricos $G'_{\omega \rightarrow 0}$ de menor a mayor complejidad, siendo la última columna el resultado de la teoría que incluye en la predicción del valor del módulo elástico de equilibrio el efecto de los entrelazamientos atrapados. Al igual que en el Capítulo III, para las redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas los resultados teóricos que se encuentran en mejor acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente mediante ensayos reológicos, son los valores obtenidos mediante la expresión más simple, en la cual el módulo de almacenamiento de equilibrio depende exclusivamente de la densidad de cadenas elásticamente activas. Sin embargo, los valores teóricos calculados a partir de la ecuación A.58 no contempla la contribución que realizan los entrelazamientos ni el efecto de otros parámetros tales como efectos estéricos, tiempos de extracción de material soluble insuficientes e inhomogenidad de reactivos al carácter elástico de la red, por lo que es lógico que sean mucho menores a los valores obtenidos experimentalmente.

Tabla V.5. Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas

Red	f	$G'_{\omega \rightarrow 0}$ (MPa)			
		ec. A.58	ec. A.60	ec. III.4	exptl.
00-F4-00	3,000	0,261	0,087	0,229	0,267
00-F4-25	3,254	0,296	0,113	0,266	0,320
00-F4-60	3,598	0,288	0,123	0,265	0,332
00-F4-75	3,745	0,291	0,128	0,269	0,338
00-F4-100	4,000	0,279	0,126	0,254	0,349
B0-10-F4-00	3,000	0,083	0,028	0,077	0,174
B0-10-F4-10	3,097	0,101	0,035	0,091	0,237
B0-10-F4-25	3,251	0,088	0,031	0,076	0,256
B0-10-F4-40	3,397	0,108	0,040	0,091	0,268
B0-10-F4-60	3,608	0,119	0,045	0,098	0,284
B0-10-F4-75	3,752	0,111	0,042	0,089	0,290
B0-10-F4-100	4,000	0,128	0,050	0,102	0,303

V.4.4 Módulo de Pérdida

La Figura V.4 muestra las curvas maestras correspondientes al módulo de pérdida en función de la frecuencia para las redes modelo de PDMS sintetizadas con 10 wt.% de B₀ y funcionalidad variable del punto de entrecruzamiento.

En estas Figuras se observa claramente la disminución en el módulo de pérdida a medida que la funcionalidad del punto de entrecruzamiento aumenta para redes modelo con una concentración constante de cadenas libres atrapadas. La caída en el módulo de pérdida dentro del rango de frecuencias analizado en el presente trabajo, implica que la respuesta viscosa de las redes está gobernada por material soluble no ramificado. A pesar que la densidad de cadenas elásticamente activas para estas redes está muy por debajo a los valores obtenidos para redes modelo sin B₀, los módulos de pérdida son ligeramente superiores y conservan las mismas tendencias.

Es necesario tener en cuenta que el rango de frecuencias estudiado, de tan solo dos décadas, no permite obtener el panorama completo de la relajación del material soluble en la zona de altas frecuencias o tiempos cortos de relajación, donde podría evidenciarse claramente el aporte de los entrelazamientos al tener relajación incompleta por parte de las cadenas libres atrapadas dentro de la red.

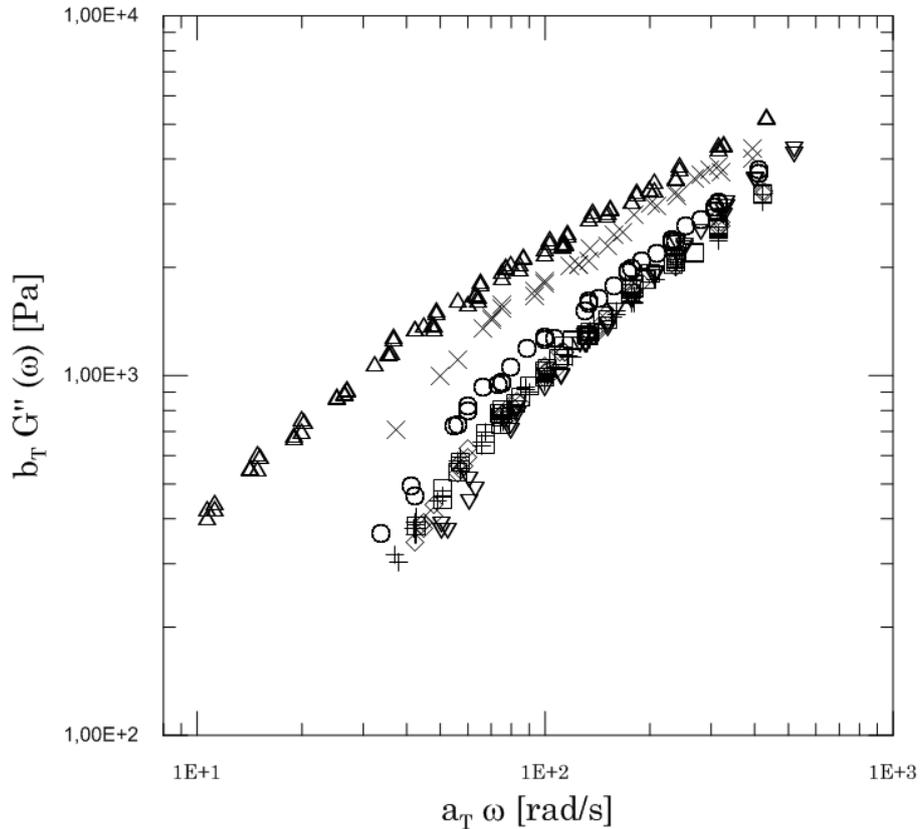


Figura V.4. Módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia (ω), $T_0 = 333$ K. Redes preparadas con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento f con 10 wt.% de cadenas sueltas (B_0) incluidas en la mezcla reactiva. Símbolos: $\triangle f = 3,00$, $+ f = 3,10$, $\diamond f = 3,25$, $\circ f = 3,40$, $\square f = 3,60$, $\times f = 3,75$ y $\nabla f = 4,00$.

Si todas las curvas maestras para los módulos de almacenamiento y pérdida se extrapolaran a la zona de bajas frecuencias ($\omega < 10$), se visualizaría que la diferencia entre los valores del módulo de pérdida variaría de manera significativa representando cambios importantes en la respuesta viscosa mientras que la respuesta elástica (G') permanece prácticamente igual, con un cambio mínimo en la funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento. Característica resaltable en las redes modelo de PDMS que permite tener diferentes capacidades de disipación del material mientras su comportamiento elástico permanece casi invariable.

V.5 CONCLUSIONES

En este Capítulo se analizó la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en redes modelo de PDMS con cadenas libres atrapadas. Para tal fin, se sintetizaron redes modelo con 10 wt.% de polímero sin extremos funcionalizados y funcionalidad del punto de entrecruzamiento variable entre 3 y 4, lograda a través del uso de entrecruzantes tri y tetrafuncionales puros y mezclas de los mismos.

La funcionalidad del punto de entrecruzamiento modifica claramente la estructura molecular de las redes modelo, afectando sus propiedades finales. Las tendencias que generan los cambios en esta variable se mantienen a pesar de la adición de polímero sin extremos funcionalizados en la síntesis de las redes modelo. El aumento de f en las redes modelo de PDMS genera la disminución en fracción de cadenas elásticamente activas, y el aumento de las fracciones de material pendiente y soluble. La inclusión de cadenas libres en la síntesis de redes modelo de PDMS influye de manera indirecta en la estructura molecular de la red, actuando como diluyente de la reacción y generando restricciones topológicas que repercuten directamente en el comportamiento viscoelástico de la red.

A partir de los ensayos reológicos se obtuvo que el incremento en la funcionalidad del punto de entrecruzamiento genera el aumento en el módulo de almacenamiento debido al incremento de la densidad de cadenas elásticamente activas. Adicionalmente, las redes modelo con cadenas libres atrapadas contienen material soluble lineal que alcanza la zona de relajación terminal en el rango de frecuencias estudiado. Sin embargo, se puede observar un leve aumento en el módulo de pérdida en comparación con las redes modelo sin cadenas libres atrapadas, debido al incremento en el material soluble en la red que presenta un efecto aditivo sobre la respuesta viscosa de las redes.

V.6 NOMENCLATURA

A_f		Agente entrecruzante de funcionalidad f
A_3		Agente entrecruzantes trifuncional
A_4		Agente entrecruzantes tetrafuncional
B_0		Nomenclatura usada para PDMS sin extremos funcionalizados
B_2		Nomenclatura usada para los α,ω -divinil poli(dimetil-siloxano)
f		Funcionalidad del agente entrecruzante A_f
G'	[Pa]	Módulo de almacenamiento o elástico
$G'_{\omega \rightarrow 0}$	[Pa]	Módulo de almacenamiento de equilibrio medido a frecuencias bajas
G''	[Pa]	Módulo de pérdida o viscoso
M_e	[Da]	Peso molecular promedio entre entrelazamientos
M_{ENT}	[Da]	Peso molecular promedio en número de una cadena elásticamente activa
M_n	[Da]	Peso molecular promedio en número
M_w	[Da]	Peso molecular promedio en peso
p		Avance de reacción
PDMS		Poli(dimetilsiloxano)
p_∞		Avance de reacción final
r		Imbalance estequiométrico
T_e		Factor de entrelazamientos atrapados
W_{A4}	[g/g]	Fracción en peso de entrecruzante tetrafuncional en la mezcla reactiva
W_{B0}	[g/g]	Fracción en peso de PDMS sin funcionalizar en la mezcla reactiva
W_E	[g/g]	Fracción en peso de material elástico
W_P	[g/g]	Fracción en peso de material pendiente

W_s	[g/g]	Fracción en peso de material soluble
μ	[mol/m ³]	Concentración de puntos de entrecruzamiento
ν	[mol/m ³]	Concentración de cadenas elásticamente activas
ν_{2m}	[V/V]	Fracción en volumen de polímero en la red hinchada
τ_d	[s]	Tiempo de relajación terminal
ω	[rad/s]	Frecuencia de oscilación en ensayos de corte dinámico (Reología)

V.7 REFERENCIAS

1. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1980**.
2. Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press: Oxford, **1986**.
3. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1953**.
4. De Gennes, P. G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1979**.
5. Mark, J. E. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1205.
6. Dusek, K.; Prins, W. *Adv. Polym. Sci.* **1969**, 6, 1.
7. Kan, H. C.; Ferry, J. D.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1980**, 13, 1571.
8. Nelb, G. W.; Pedersen, S.; Taylor, C. R.; Ferry, J. D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1980**, 18, 645.
9. Kramer, O.; Greco, R.; Ferry, J. D.; McDonel, E. T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1975**, 13, 1675.
10. Greco, R.; Taylor, C. R.; Kramer, O.; Ferry, J. D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1975**, 13, 1687.
11. Kramer, O.; Greco, R.; Neira, R. A.; Ferry, J. D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1974**, 12, 2361.
12. Urayama, K.; Kawamura, T.; Kohjiya, S. *Macromolecules* **2001**, 34, 8261.
13. Mark, J. E.; Zhang, Z. M.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1983**, 21, 1971.
14. Granick, S.; Pedersen, S.; Nelb, G. W.; Ferry, J. D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1981**, 19, 1745.
15. Adachi, K.; Nakamoto, T.; Kotaka, T. *Macromolecules* **1989**, 22, 3111.
16. Poh, B. T.; Adachi, K.; Kotaka, T. *Macromolecules* **1987**, 20, 2569.
17. Ndoni, S.; Vorup, A.; Kramer, O. *Macromolecules* **1998**, 31, 3353.
18. De Gennes, P. G. *Macromolecules* **1986**, 19, 1245.
19. Roth, L. E. *Tesis Doctoral*; Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, **2004**.
20. Villar, M. A. *Tesis Doctoral*; Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, **1991**.
21. Roth, L. E.; Agudelo, D. C.; Ressia, J. A.; Gómez, L. R.; Vallés, E. M.; Villar, M. A.; Vega, D. A. *Eur. Polym. J.* **2015**, 64, 1.

22. Campise, F.; Roth, L. E.; Acosta, R. H.; Villar, M. A.; Vallés, E. M.; Monti, G. A.; Vega, D. A. *Macromolecules* **2016**, 49, 387.
23. Colby, R. H.; Rubinstein, M. *Macromolecules* **1990**, 23, 2753.

CAPÍTULO VI

FORMACIÓN DE INESTABILIDADES
ELÁSTICAS EN PELÍCULAS DE ORO
EMPLEANDO REDES MODELO DE PDMS

VI.1 RESUMEN

En este capítulo se estudió la relación entre la formación y dinámica de inestabilidades elásticas (arrugas), y las propiedades viscoelásticas de redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) recubiertas con una película de oro. Las redes modelo de PDMS fueron obtenidas por reacción de hidrosilación entre un prepolímero difuncional (B_2), y mezclas de entrecruzantes trifuncionales (A_3) y tetrafuncionales (A_4) en diferentes proporciones con el fin de obtener funcionalidad promedio variable del punto de entrecruzamiento. Las redes sintetizadas fueron colocadas sobre placas de vidrio y posteriormente recubiertas con una película de oro. Se utilizó aceite de silicona para hinchar las redes modelo y generar inestabilidades elásticas (buckling). Mediante el uso de microscopía óptica se midió la longitud de onda y la dinámica de los defectos en los patrones de ondulaciones obtenidos en la capa de oro. Adicionalmente, los resultados obtenidos fueron correlacionados con las caracterizaciones moleculares y ensayos reológicos realizados a estas redes en el capítulo III.

VI.2 INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas el estudio sobre la formación de inestabilidades elásticas (arrugas) ha tomado gran interés debido a las numerosas aplicaciones posibles de estos mecanismos auto-organizables que pueden crear diversos tipos de patrones superficiales en todas las escalas [1]. En particular, las investigaciones sobre películas de redes poliméricas son interesantes por sus aplicaciones en sensores, dispositivos de microfluidos, revestimientos sensibles, sustratos para cultivo de tejidos, bio-adhesivos y metrología [2].

Para lograr entender los principios elementales sobre la formación de inestabilidades elásticas y definir sus posibles aplicaciones, se obtuvo un modelo simple que describe el comportamiento mecánico de una película rígida delgada sobre un sustrato elástico plano [3-5], el cual fue descrito detalladamente mediante el empleo del balance de tensiones en el capítulo II. A partir de este modelo, Cerda y colaboradores [6,7] desarrollaron una modificación que permite describir la formación de inestabilidades elásticas en cualquier geometría. La longitud de onda (λ) para bases viscoelásticas recubiertas por películas rígidas en una superficie plana puede modelarse mediante una expresión (Ecuación VI.1) que caracteriza las

inestabilidades elásticas es función de las propiedades elásticas del sustrato y de la película rígida que la recubre.

$$\lambda = 2 \pi h \left(\frac{\bar{E}_p}{3 \bar{E}_s} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{VI.1}$$

donde \bar{E}_s es el módulo de deformación del plano en el sustrato viscoelástico y \bar{E}_p es el módulo de deformación del plano en la película rígida.

En el capítulo III se estudió en detalle la influencia de la funcionalidad del entrecruzante sobre las propiedades viscoelásticas en redes modelo de PDMS sin defectos incluidos en la red. El análisis de la caracterización reológica y molecular de estas redes llevo a realizar varias conclusiones sobre la relación entre el cambio en la estructura de las redes modelo provocado por la variación de la funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento y las propiedades finales de las redes. Una de las conclusiones del análisis fue la observación del incremento en el comportamiento elástico de las redes modelo de PDMS con el aumento de la funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento.

Este capítulo se enfoca en la aplicación de los conocimientos adquiridos en el capítulo III sobre estudio estructura-propiedades para redes modelo de PDMS con funcionalidad promedio variable del punto de entrecruzamiento, desarrollando sistemas de formación, de inestabilidades elásticas (arrugas) en películas de oro empleando redes modelo de poli(dimetilsiloxano) con funcionalidad del punto de entrecruzamiento variable. Posteriormente, se procede al estudio dinámico de formación-aniquilación que presentan las dislocaciones generadas a partir de la formación de inestabilidades elásticas y su posterior desaparición.

VI.3 EXPERIMENTAL

Para la preparación de sistemas compuestos por redes modelo de PDMS recubiertos con películas de oro (Au), en una primera instancia se sintetizaron las redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) por reacción de hidrosililación, especificada en el capítulo III. Para la síntesis de las redes se utilizó un prepolímero difuncional comercial (United Chemical Technologies, Inc.), α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano) (B_2), y entrecruzantes de funcionalidad 3 (feniltris(dimetilsiloxi)silano, A_3) (United Chemical Technologies, Inc.) y 4 (tetrakis(dimetilsiloxi)silano, A_4) (United Chemical Technologies, Inc.) puros y mezclas de los mismos

en diferentes proporciones, descritos en la tabla VI.1. Como catalizador de la reacción se utilizó una sal de platino (cis-diclorobis[diethyl-sulfuro]-platino[III]).

Tabla VI.1. Reactivos utilizados en la síntesis de redes modelo de PDMS

Polímero	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
B ₂	7.900	22.100	2,8
Entrecruzantes	(A ₃)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₃ SiC ₆ H ₅	
	(A ₄)	(HSi(CH ₃) ₂ O) ₄ Si	
Catalizador	cis-Pt((C ₂ H ₅) ₂ S) ₂ Cl ₂		

Los reactivos fueron pesados para lograr mezclas estequiometrias optimas, basados en los resultados de trabajos anteriores. Al igual que en los capítulos III, IV y V, el imbalance estequiométrico fue normalizado utilizando la ecuación III.1. Una vez pesados, los reactivos fueron mezclados mecánicamente y desgasificados bajo vacío (Tabla VI.2). Se sumergieron placas de vidrio dentro de cada una de las mezclas durante 5 segundos, posteriormente se eliminó el polímero de una de las caras del vidrio para tener mejor manipulación, las muestras fueron colocadas en una estufa a 60 °C durante 8 horas, temperatura usada durante los procesos experimentales realizados en este trabajo para el óptimo curado de la red. Una vez curadas por completo, las muestras fueron recubiertas con una película de oro de aproximadamente 90 nm de espesor mediante deposición del metal en una atmósfera de Argón (Figura VI.1).

Tabla VI.2. Nomenclatura y composiciones iniciales de las redes modelo de PDMS utilizadas en los sistemas PDMS/Au

Red	Entrecruzantes	<i>f</i>	<i>r</i> ^(a)	W _{A4} ^(b) (wt%)	G' _{ω→0} (MPa)
00-F4-00	A ₃	3,000	1,000	----	0,266
00-F4-25	A ₃ + A ₄	3,254	1,002	0,254	0,320
00-F4-50	A ₃ + A ₄	3,598	0,998	0,598	---
00-F4-75	A ₃ + A ₄	3,745	0,999	0,745	0,338
00-F4-100	A ₄	4,000	1,000	1,000	0,349

^(a) normalizado según la ecuación III.1

^(b) en la mezcla de entrecruzantes (A₃ + A₄)

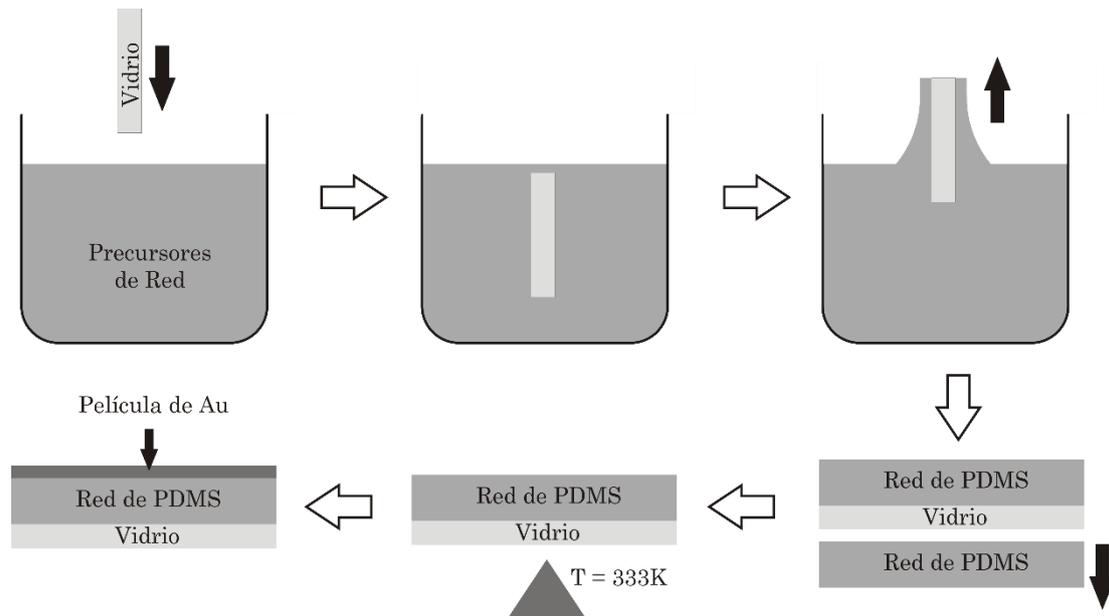


Figura VI.1. *Proceso de fabricación del sistema PDMS/Au. Proceso de dipcoating de una lámina de vidrio en los precursores de red, se elimina el polímero de una cara del vidrio, posteriormente se realiza la reacción de curado ($T = 333\text{ K}$) y finalmente se realiza la deposición de oro sobre la red curada.*

Para la generación de inestabilidades elásticas (arrugas) se realizó un corte en la red recubierta en una de las esquinas y posteriormente se colocó una gota de solvente sobre el corte realizado, finalmente se observó la formación de arrugas en la película de oro con un microscopio óptico. En un principio se utilizó como solvente tolueno de grado analítico, pero dada la afinidad entre el PDMS y el tolueno la propagación del solvente por la red hacia que el proceso de hinchamiento fuera demasiado rápido y se fracturara completamente la película de oro, no permitiendo observar el fenómeno de formación de inestabilidades elásticas. Por tal razón se eligió como solvente aceite de silicona de 50 cS, el cual es afín con la red pero con una dinámica de difusión más lenta que el tolueno, permitiendo observar la formación y dinámica de las inestabilidades elásticas a medida que se movía el frente de solvente en la red.

Para observar el fenómeno de formación y propagación de las inestabilidades se utilizó una cámara digital adherida a un microscopio óptico Nikon LV150NL, desde la cual se realizó una transmisión en vivo de la imagen obtenida a un monitor. La imagen fue capturada en video para su posterior análisis. Para la obtención de imágenes a tiempos determinados se utilizó el programa GOM player para obtener una captura en ráfaga, obteniendo de esta manera una imagen por segundo de

filmación, con el fin de minimizar el error en la medición de tiempo que significaría realizar las capturas manualmente.

Posteriormente, se utilizaron las imágenes obtenidas mediante la captura en ráfaga de todas las muestras para poder calcular la longitud de onda mediante el uso de la transformada de Fourier. Los resultados obtenidos a partir de las longitudes de onda, los movimientos de los frentes de las inestabilidades y las dinámicas de formación-aniquilación de las dislocaciones fueron combinadas con la caracterización reológica y molecular realizada para estas redes en el capítulo III.

Adicionalmente, algunos sistemas de PDMS/Au fueron hinchados y se permitió su estabilización durante una hora con el fin de analizarlos mediante el uso de microscopia de fuerzas atómicas (DiInnova-Veeco AFM). Esta técnica permite analizar una zona específica sin movimiento de ningún tipo, debido a que el movimiento de dislocaciones o del frente podría dañar completamente la punta utilizada por el instrumento para estudiar la superficie.

La medición de los espesores de las redes modelo de PDMS se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM). Con tal fin, los sistemas fueron colocados en Nitrógeno líquido durante 5 minutos, posteriormente las muestras fueron partidas por la mitad. Los sistemas fueron recubiertos con películas de oro y posteriormente ubicadas en el microscopio para realizar la medición.

VI.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha discutido a lo largo de esta tesis, las redes poliméricas son atractivas para muchas aplicaciones por la relación estructura-propiedades que se pueden obtener a partir del control de la reacción de entrecruzamiento y sus condiciones. En muchas aplicaciones, se requiere la interacción de las redes con diversos tipos de solventes, los cuales según su afinidad, permitirán tener control sobre el grado de hinchamiento. Debido a esta característica, en los últimos años se ha desarrollado un alto interés en la inducción de inestabilidades elásticas por medio del hinchamiento por solvente de redes poliméricas, para obtener de esta manera, patrones superficiales con morfología, orden, tamaño y complejidad controlados. El grado de hinchamiento del polímero puede variar dependiendo del solvente utilizado, su pureza y afinidad con la red polimérica, de la naturaleza y estructura molecular de la red. Tal como se vio en los capítulos anteriores, el grado de hinchamiento de las redes modelo de PDMS estudiadas puede ser muy elevado, alcanzando valores de

cercanos al 75% ($\nu_{2m} \sim 0,25$) de solvente en su estructura en condiciones de equilibrio (Tabla III.3).

En este trabajo, las inestabilidades elásticas en la película de oro que recubren las redes modelo de PDMS se obtuvieron hinchando las mismas con aceite de silicona. El solvente difunde a través de la red de PDMS incrementando su volumen, y obteniendo una presión osmótica anisotrópica que genera una tensión compresiva biaxial sobre las superficies en contacto con la red, los cuales son una base rígida (vidrio) en la parte inferior y una película elástica (Au) en la parte superior. Dado que la placa de vidrio restringe completamente el hinchamiento de la red por la superficie inferior, la única superficie libre que tiene para expandirse es la que se encuentra recubierta por la película de oro. Para que la película de oro no genere un efecto restrictivo sobre el hinchamiento de la red e impida la formación de inestabilidades elásticas, su espesor debe ser mucho menor que el de la red modelo. En este caso, el espesor de la película de oro no es lo suficientemente alto como para restringir la expansión del polímero. Cuando la tensión excede el valor crítico, la superficie del Au genera inestabilidades elásticas (Figura VI.2).

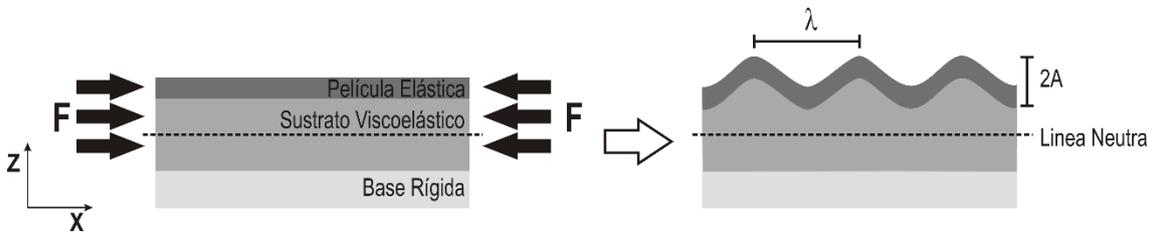


Figura VI.2. Sistema de referencia para el desarrollo del balance de fuerzas aplicado a inestabilidades elásticas.

Para que el estudio de las inestabilidades elásticas sea posible mediante microscopía óptica es necesario que la red tenga un espesor del orden de micrómetros, si los espesores de la red son altos el sistema no presentara inestabilidades elásticas con la propagación del frente de solvente, por otro lado, si los espesores de la red son demasiado pequeños el fenómeno será completamente restringido por la película de oro y no podrá observarse mediante microscopía óptica.

Para medir los espesores de las redes se utilizaron imágenes captadas por microscopía electrónica de barrido (SEM). La preparación de las muestras para la correcta visualización mediante SEM implica la destrucción del sistema utilizado para estudiar la formación de las inestabilidades elásticas. Por esta razón, se decidió realizar la medición solamente a 3 sistemas conformados por redes modelo de PDMS

con $f = 3$. Entre los resultados se encontró que el espesor de las redes se encontraba en el rango deseado, entre $129 \mu\text{m}$ y $151 \mu\text{m}$ (Figura VI.3). Por lo tanto, se asumió para este trabajo que todos los sistemas preparados en las mismas condiciones serían caracterizados por espesores que rondan este rango, siendo mayores por 3 órdenes de magnitud a los espesores de las películas de oro depositadas sobre las redes modelo de PDMS, cumpliendo así con la relación entre espesores necesaria para tener longitudes de onda en un rango visible mediante microscopía óptica.

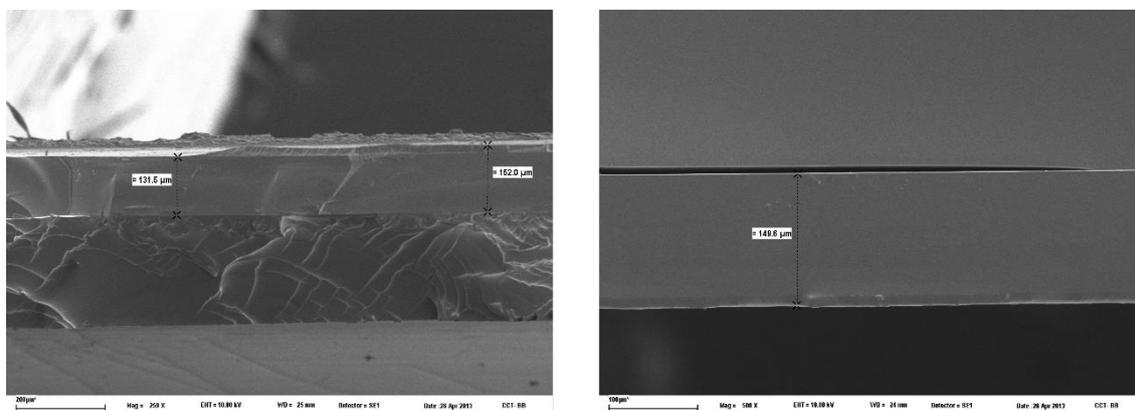


Figura VI.3. Imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para realizar la medición del espesor de la red en los sistemas PDMS/Au. En la imagen de la izquierda los espesores reportados son $131,5 \mu\text{m}$ y $152 \mu\text{m}$, en la imagen de la derecha se reporta un espesor de $148,6 \mu\text{m}$ de la red 00-F4-00.

A medida que el solvente difunde y la red se hincha se genera la propagación de un frente donde las inestabilidades elásticas surgen de forma paralela el mismo. El tiempo característico de esta propagación del frente dependerá del grado de hinchamiento del polímero y de la viscosidad del solvente. Un grado de hinchamiento alto, puede generar ruptura en la película de oro. En nuestro caso, como se explicó preliminarmente en la parte experimental, se realizó un primer intento de hinchamiento utilizando tolueno, pero la gran afinidad que existe entre el tolueno y las redes modelo de PDMS hizo que las películas de oro se fragmentaran completamente, haciendo imposible la formación de inestabilidades elásticas (Figura VI.4). Por esta razón se utilizó el aceite de silicona, el cual tiene una difusión moderada en las redes de PDMS permitiendo observar con claridad la propagación del frente de solvente, la formación de inestabilidades elásticas, las transiciones desorden-orden de los patrones superficiales y la dinámica de dislocaciones.

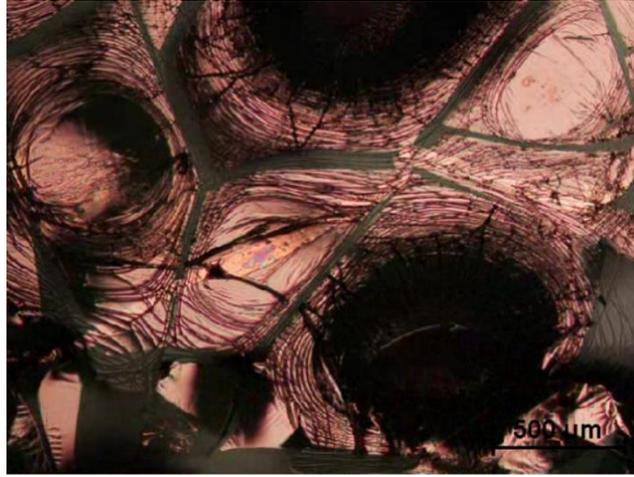


Figura VI.4. *Hinchamiento con tolueno de sistemas compuestos por redes modelo de PDMS/Au. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 4x para una muestra 00-F4-75.*

VI.4.1 Propagación de inestabilidades elásticas

La figura VI.5 presenta la propagación del frente de inestabilidades elásticas variando en un periodo de tiempo cercano a un minuto para los sistemas redes modelo de PDMS/Au. En la imagen se puede observar como las inestabilidades se forman paulatinamente con la difusión del solvente a través de la red. Aun cuando el aceite de silicona es un buen solvente con difusión lenta, en las últimas imágenes de la figura logra apreciarse, en la parte superior, la ruptura del oro debido que el exceso de tensión que induce el hinchamiento genera un punto donde la energía desestabiliza el sistema y sobrepasa la capacidad elástica del metal, haciendo que se quiebre para liberar energía elástica.

Aunque la propagación del frente avance con longitudes de onda aparentemente constantes, a tiempos cortos los sistemas de inestabilidades elásticas no han encontrado su punto de equilibrio. Huang y col. han modelado la dinámica de las inestabilidades elásticas en función del tiempo, utilizando como parámetros de medición las 2 características más importantes de las inestabilidades elásticas: longitud (λ) y amplitud (A) de onda [8]. Esta evolución, representada en la figura VI.6, muestra como a medida que se propaga el frente las inestabilidades elásticas pasan por una zona de crecimiento inicial donde λ se mantiene constante, mientras la amplitud crece exponencialmente con el tiempo. Resultado consistente con lo observado en la figura VI.5.

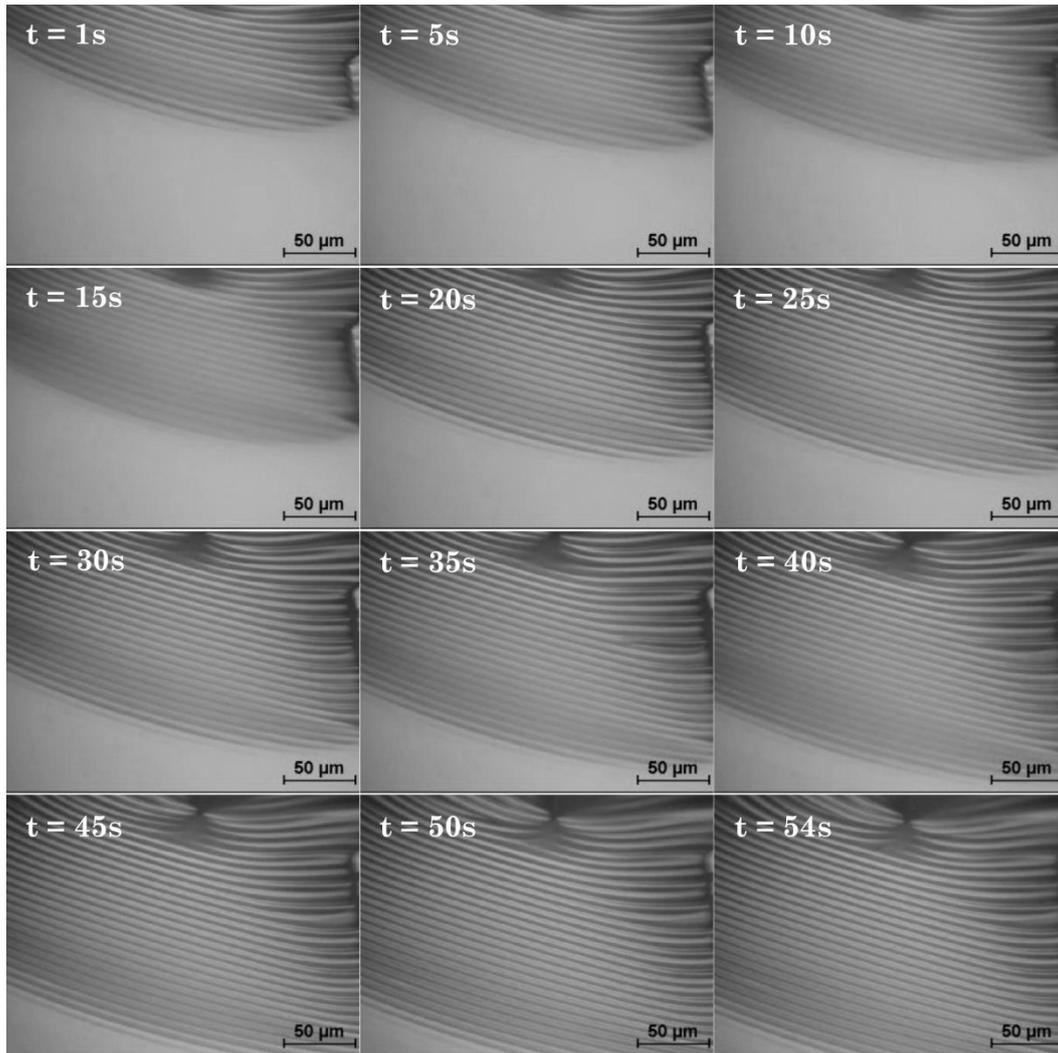


Figura VI.5. Evolución de la propagación del frente de inestabilidades elásticas en función del tiempo, en sistemas compuestos por redes modelo de PDMS/Au. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-100.

Posteriormente, las inestabilidades elásticas pasan a una segunda etapa llamada Coarsening, en la cual los patrones altamente energéticos y desordenados, buscan reordenarse a partir de la difusión y aniquilación de dislocaciones (defectos traslacionales), eliminación de grandes distorsiones elásticas y propagación de frentes relativamente ordenados sobre regiones más energéticas. Dentro de esta transición desorden-orden se genera un crecimiento lineal de la longitud y amplitud de onda. La tercera etapa se alcanza mediante la difusión y aniquilación de defectos, formando patrones con orden de largo alcance y una muy baja densidad de dislocaciones a través de toda la superficie, alcanzando el estado de equilibrio del sistema.

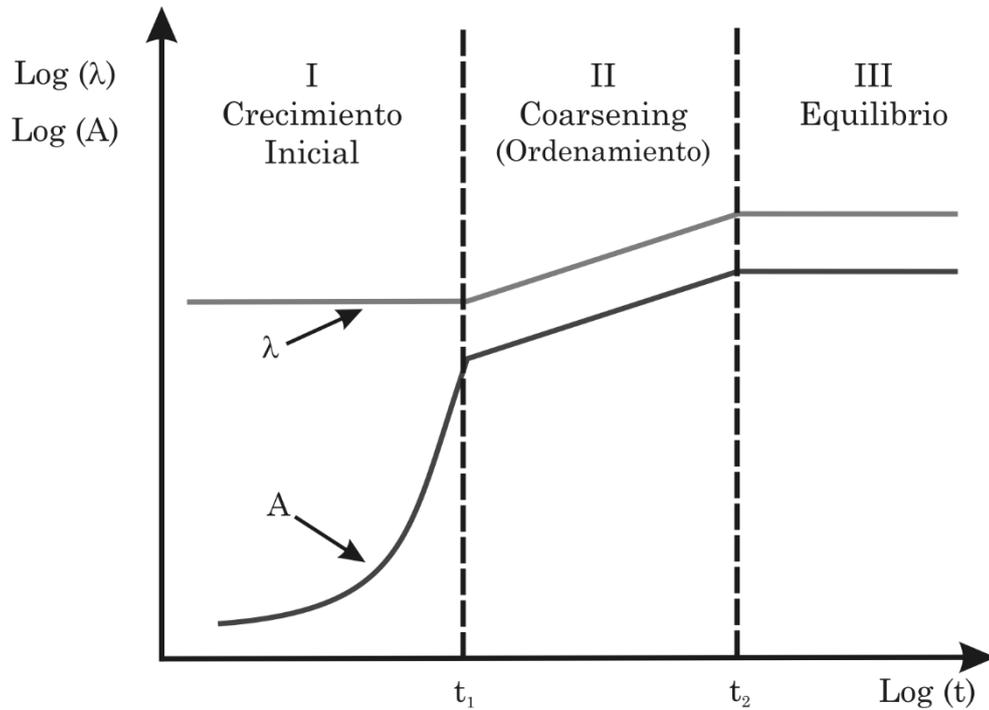


Figura VI.6. Ilustración esquemática de la evolución de la longitud de onda (λ) y la amplitud (A) de inestabilidades elásticas predicho por un análisis de escalado por Huang y col [8].

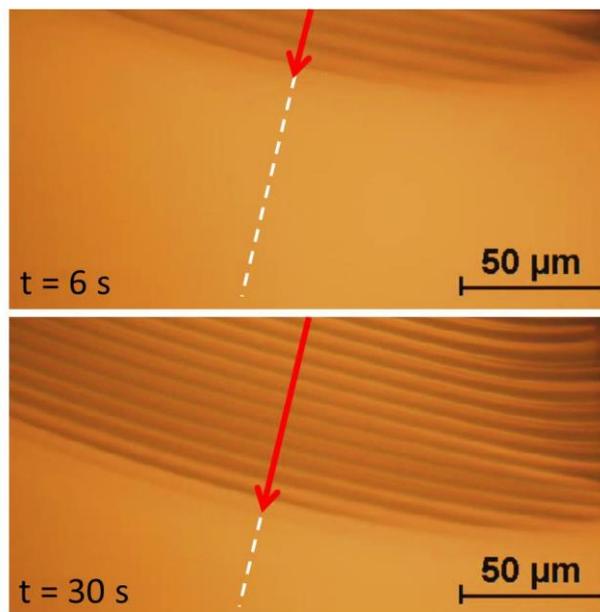


Figura VI.7. Propagación de un frente de inestabilidades elásticas generadas por la difusión de solvente. La posición del frente en función del tiempo permite establecer la velocidad de propagación del mismo. Observar en la figura la fuerte selectividad de escala de las arrugas (propagación con longitud de onda constante).

La figura VI.7 muestra el frente de arrugas a dos tiempos diferentes. Del análisis de la posición del frente de arrugas, mostrado en la figura VI.5, en función

del tiempo se observó que la misma depende linealmente del tiempo y que la velocidad de propagación es de aproximadamente $2 \mu\text{m/s}$. Este perfil de velocidad se encuentra graficado en la figura VI.8.

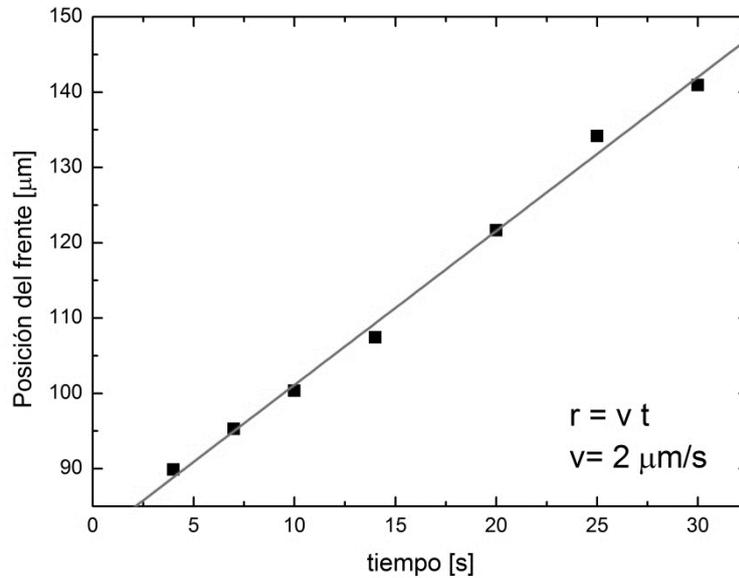


Figura VI.8. Posición del frente en función del tiempo. Los símbolos representan los datos experimentales mientras que el ajuste lineal permite establecer que la velocidad de propagación en este sistema es de $2 \mu\text{m/s}$.

En la figura VI.5 se muestra la formación de inestabilidades elásticas en dirección paralela a la propagación del frente, este comportamiento se mantuvo constante en todos los sistemas analizados. Sin embargo, en la literatura se encuentran comportamientos completamente opuestos [9,10], teniendo la formación de inestabilidades elásticas en dirección perpendicular a la propagación del frente dado que es la dirección en la el sustrato viscoelástico encuentra menos restricciones para poder desplazar la energía de las zonas de mayor hinchamiento a las de menor hinchamiento (Efecto Poisson). Debido al uso de una red muy cercana a la idealidad como sustrato viscoelástico, se tiene un material que puede presentar mecanismos de relajación más complejos en comparación con sustratos conformados por poliestireno o por redes con menor grado de idealidad. Este fenómeno no ha sido comprendido completamente y se espera continuar en la comprensión de este fenómeno en trabajos futuros.

VI.4.2 Patrones superficiales de inestabilidades elásticas

En la figura VI.5 solo se tiene la propagación de un frente, por lo tanto, el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio es mucho menor que en los

sistemas donde existen varios frentes de propagación. La figura VI.9 muestra dos patrones superficiales diferentes de inestabilidades elásticas. El primero, de izquierda a derecha, generado por la propagación de un único frente cuyo resultado visible es un patrón uniforme de inestabilidades elásticas con muy pocas dislocaciones, su dirección de propagación se encuentra indicada por la flecha amarilla. El segundo patrón, es el resultado de las “interferencias” entre la propagación del frente anteriormente mencionado, y la propagación de un frente cuya dirección se ve representada por una flecha blanca. El resultado de este choque de frentes de propagación es una morfología conocida como herringbones (Figura VI.10), los cuales se caracterizan por presentar patrones de ondulaciones en dirección perpendicular a las inestabilidades elásticas generadas por uno de los frentes.

Los herringbones son patrones muy diferentes a las inestabilidades elásticas lineales. Su existencia radica en habilidad que presentan para distribuir la tensión biaxial por el choque de los dos frentes, de manera homogénea en todas las direcciones, mientras que las inestabilidades elásticas lineales relajan su tensión en una única dirección preferencial.

Debido a su alta energía de formación, estos patrones de herringbones tienen muy baja estabilidad, y es por tal razón las inestabilidades elásticas con esta morfología, procuran pasar de este estado a uno mucho más estable y organizado, permitiendo que uno de los dos frentes, el más cercano al equilibrio, gane la competencia, reorganice las inestabilidades que conforman el herringbone con su propia morfología más estable (Figura VI.9). El proceso de reorganización de estos patrones se produce mediante defectos que transportan la energía a otros puntos del sistema hasta conseguir el equilibrio, ya sea aniquilándose entre sí o siendo expulsadas hacia los bordes del sistema.

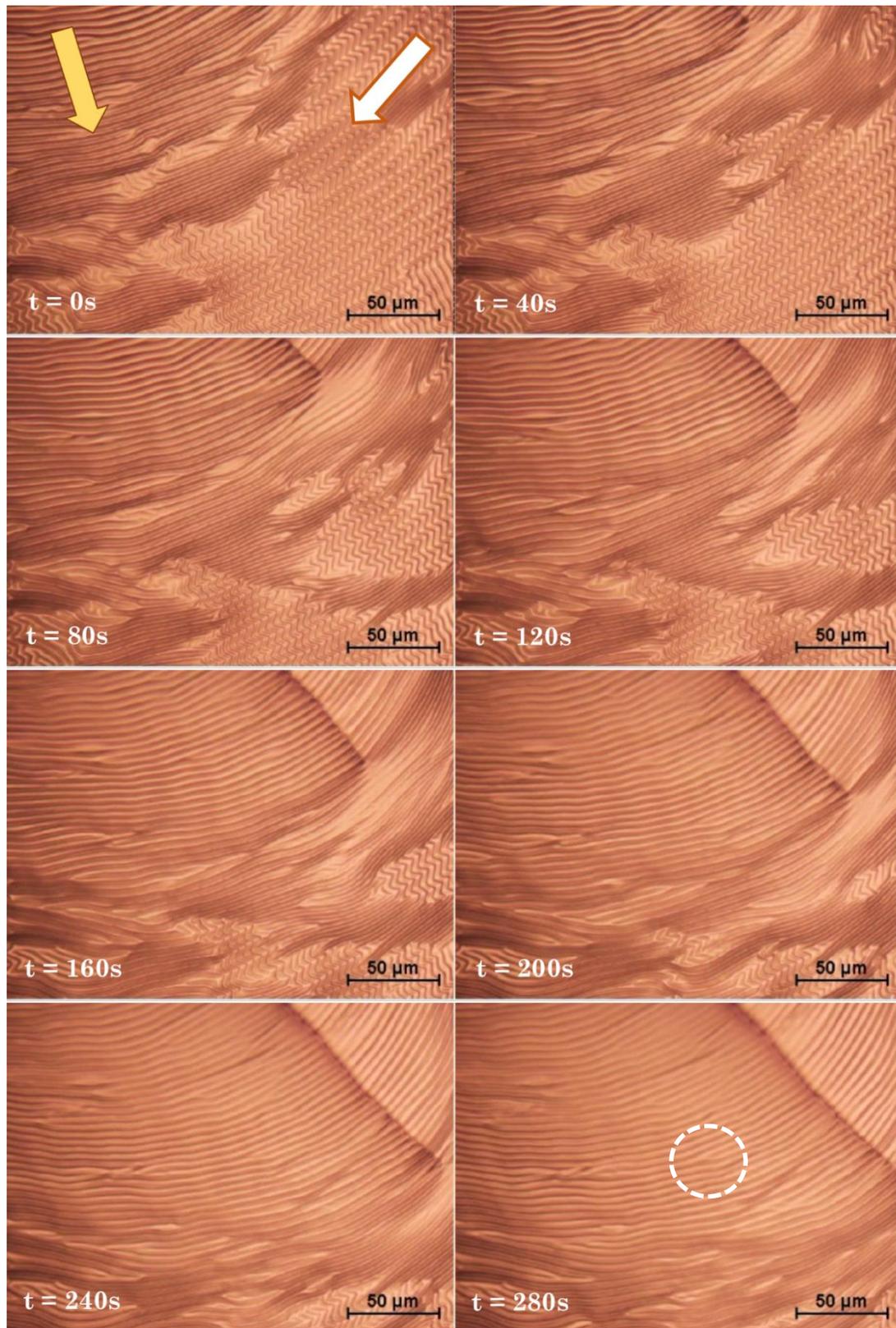


Figura VI.9. *Propagación de frente en un sistema combinado por inestabilidades elásticas lineales y herringbones. Las flechas representan la dirección de propagación de los dos frentes. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-25. El círculo en la imagen correspondiente a $t = 280s$ resalta la presencia de una dislocación.*

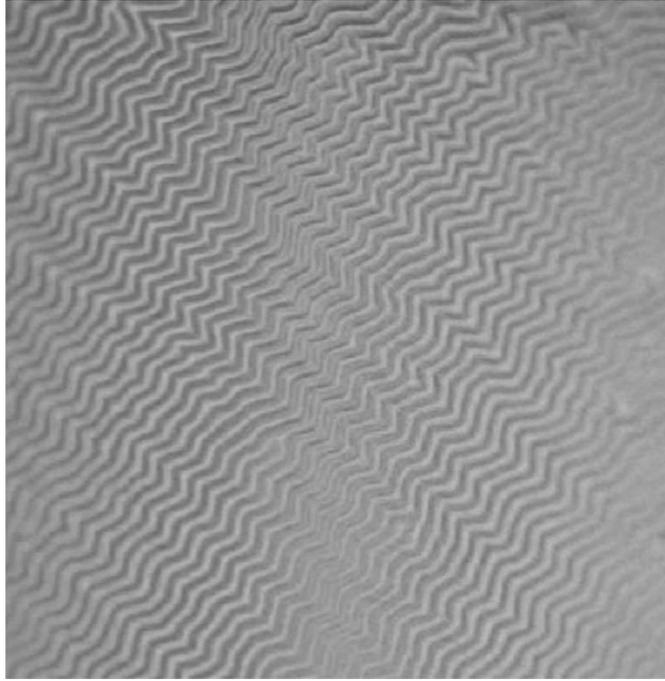


Figura VI.10. *Morfología del choque de dos frentes de propagación conocido como Herringbones. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-75.*

VI.4.3 Defectos en patrones de arrugas

Los patrones de arrugas generados por inestabilidades elásticas observados por medio de microscopía óptica en este estudio tienen la simetría típica de los patrones esmécticos desarrollados en sistemas líquido cristalinos o inestabilidades de Raleigh-Bennard [11]. En estos patrones, el orden roto-traslacional se rompe debido a la presencia de defectos estructurales. Existen dos tipos de defectos típicos que se desarrollan en patrones esmécticos: las disclinaciones, que rompen tanto el orden rotacional como traslacional, y las dislocaciones, que afectan principalmente el orden traslacional (ver Figura VI.11) [12-16].

De acuerdo a la teoría clásica de Frank para la elasticidad de sistemas líquido cristalinos, las energías que controlan el estado ordenado de patrones planos son las asociadas a la compresibilidad del patrón, deformaciones de bending y deformación de splay [11]. Cada una de estas energías es caracterizada a través de constantes elásticas específicas a cada sistema físico.

En los patrones de inestabilidades elásticas para sistemas compuestos por redes modelo de PDMS/Au no se observaron disclinaciones, bajo ninguna de las condiciones experimentales analizadas. Mientras que en el estado inicial desordenado los patrones contienen diversas alteraciones elásticas, incluyendo

ondulaciones y herringbones, los patrones más ordenados están caracterizados por una alta selectividad de longitudes de onda, perturbada principalmente por la presencia de dislocaciones (Figura VI.9). Se puede observar en esta figura que el orden es afectado por diferentes tipos de distorsiones elásticas pero que no hay disclinaciones como las mostradas en la figura VI.11. Esto indica claramente que las energías de bending y splay son demasiado altas en comparación a la correspondiente a la compresibilidad de las arrugas.

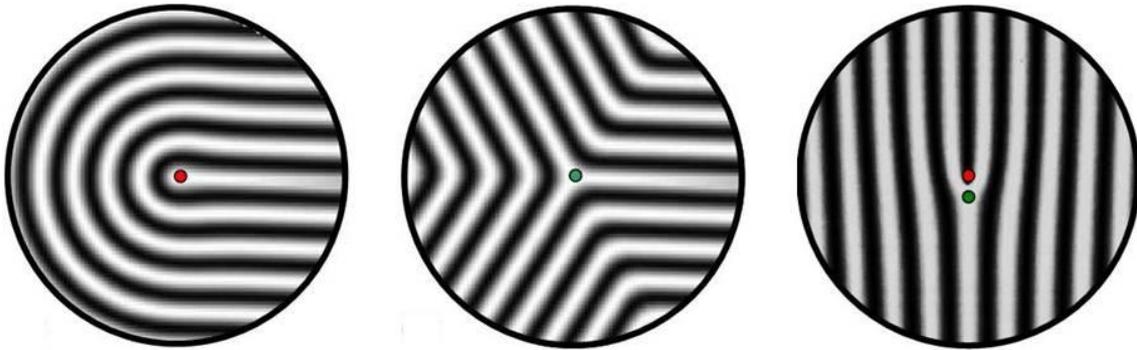


Figura VI.11. Defectos típicos en patrones de simetría esméctica. Izquierda: disclinación positiva de carga $+1/2$. Centro: disclinación negativa de carga $-1/2$. Derecha: dislocación. Este último defecto es menos energético que las disclinaciones dado que solo rompe el orden traslacional.

VI.4.4 Movimiento y aniquilación de defectos

Como se puntualizó anteriormente, el proceso de ordenamiento del patrón de arrugas a tiempos largos procede a través de la difusión y aniquilación de dislocaciones. Este movimiento dislocacional puede ser descrito a partir del vector de Burgers (\mathbf{b}), que es la cantidad fundamental que define una dislocación arbitraria. La definición de este vector es a través del circuito alrededor del centro de la dislocación (core), ilustrado en la figura VI.12. Si se realiza un circuito cerrado alrededor del core en un sistema que contiene una dislocación (figura VI.12 (a)) y este trata de replicarse de la misma manera en una red libre de defectos (figura VI.12 (b)), se observa que el circuito no cierra exactamente. El vector adicional requerido para cerrar este circuito en el sistema libre de defectos es por definición el vector de Burgers de la dislocación.

En los sistemas estudiados, el movimiento de dislocaciones permite tener dos formas de disipación de energía mediante la aniquilación de los defectos traslacionales del sistema. El general, el mecanismo dominante del proceso de ordenamiento consiste en la difusión masiva de dislocaciones hacia los bordes de la

muestra, donde las mismas son expulsadas para relajar el exceso de energía elástica. En la figura VI.13 se observa este mecanismo de relajación, donde un arreglo de dislocaciones con el mismo vector de Burgers que difunde son expulsadas del patrón, disipando la energía acumulada, incrementando de grado de orden.

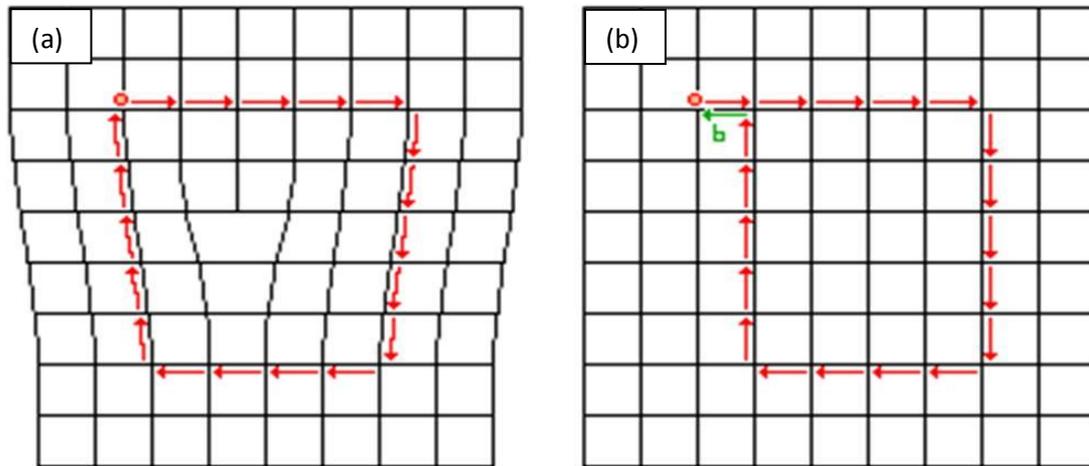


Figura VI.12. Esquema mostrando el circuito de Burgers que permite establecer la magnitud, dirección y sentido del vector de Burgers \mathbf{b} . (a) sistema que contiene una dislocación. (b) red modelo donde el vector de Burgers se encuentra indicado con una flecha verde. Notar que el sentido del vector depende de la definición del sentido de rotación alrededor del circuito.

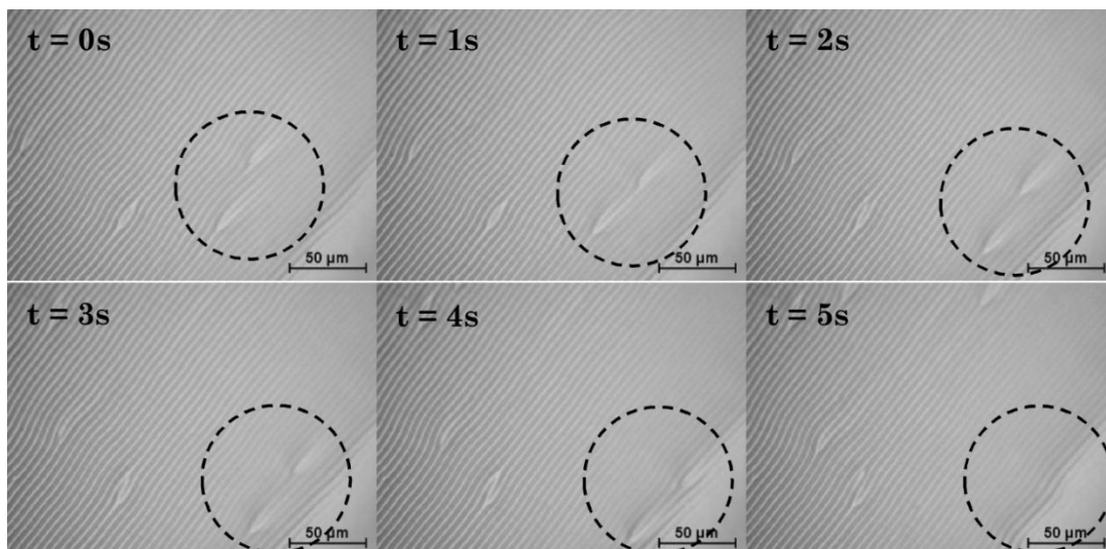


Figura VI.13. Expulsión de dislocaciones del sistema de inestabilidades elásticas. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 40x para la muestra 00-F4-100.

Otra forma de disipación de energía, menos común en estos sistemas, se da a través de la aniquilación de dislocaciones con vectores de Burgers opuestos. Este

mecanismo se muestra en la figura VI.14, donde se puede observar que 3 parejas de dislocaciones se encontraron lo suficientemente cerca para que la aniquilación fuera posible.

La difusión de las dislocaciones requiere del movimiento a través de dos mecanismos diferentes, climb y glide. Climb es el desplazamiento de la dislocación en la dirección del patrón, perpendicular al vector de Burgers, mientras que en el glide el movimiento es en la dirección paralela, y en el caso de los sistemas presentados en este trabajo, es el mecanismo gobernante (Figuras VI.13 y VI.14). Esta observación está en clara oposición con lo observado en diversos sistemas, incluyendo atomísticos o de copolímeros bloque [15]. A diferencia del climb, el movimiento mediante el proceso de glide requiere “romper” el patrón para generar un desplazamiento paralelo al vector de Burgers. Debido a este alto costo energético, usualmente la velocidad de desplazamiento es alrededor de cinco veces más rápida en la dirección de climb que en la de glide [13,16].

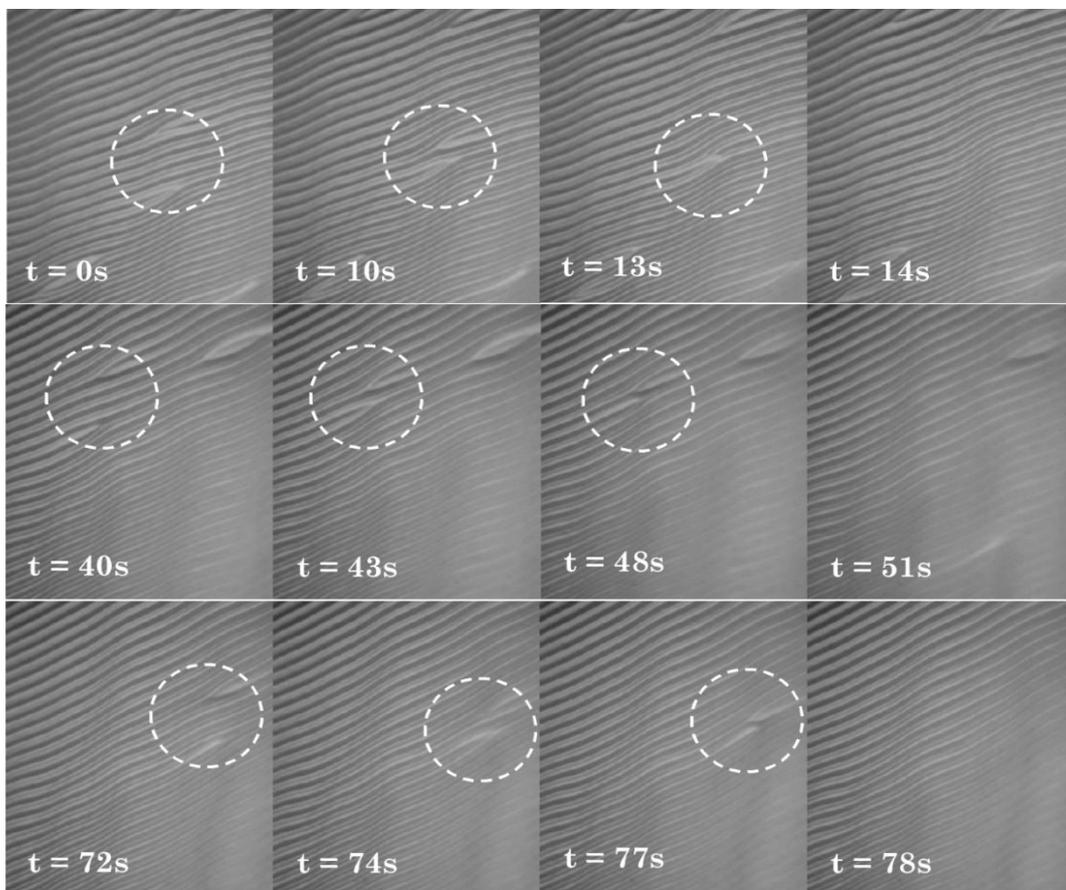


Figura VI.14. Aniquilación de dislocaciones en sistemas redes modelo de PDMS recubiertos con películas de Au. Imágenes obtenidas por microscopía óptica con aumento 100x para la muestra 00-F4-75.

Sin embargo, en los sistemas estudiados, se observó el fenómeno opuesto, donde la velocidad de glide puede superar la de climb en hasta dos órdenes de magnitud. Este fenómeno pone de manifiesto que el desplazamiento de las dislocaciones no se da solamente por el campo de tensión-deformación de las inestabilidades elásticas presentes en la película de oro sino que la elasticidad y respuesta dinámica del sustrato de PDMS está jugando un rol importante.

VI.4.5 Longitud de onda en inestabilidades elásticas para sistemas conformados por redes modelo de PDMS y películas de Oro

En la figura VI.15 se observan algunas de las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de las redes de PDMS recubiertas con películas de oro, hinchadas con aceite de silicona en equilibrio. Como se señaló en el procedimiento experimental, el cálculo de las diferentes longitudes de onda se realizó mediante el uso de la transformada de Fourier. La figura VI.15 (f) muestra la transformada de Fourier para red 00-F4-00. Cabe la pena resaltar, que para obtener imágenes con patrones uniformes fue necesario esperar que los sistemas alcanzaran el equilibrio, por tal razón en las imágenes se encuentra un número mínimo de dislocaciones.

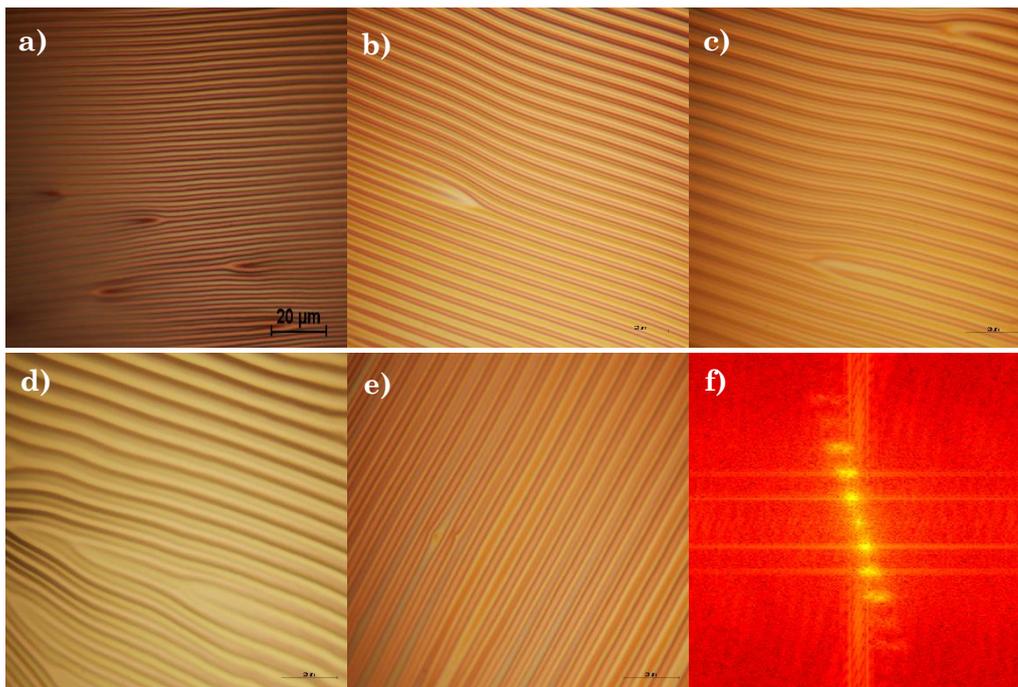


Figura VI.15. Imágenes de microscopía óptica de redes de PDMS recubiertas con oro hinchadas con aceite de silicona, con diferente funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento: (a) $f = 3,00$, (b) $f = 3,25$, (c) $f = 3,50$, (d) $f = 3,75$, y (e) $f = 4,00$. (f) Imagen del logaritmo de la potencia espectral de la Transformada de Fourier mediante la cual se pudo calcular la longitud de onda de la red de la imagen (a).

Posteriormente se analizó la relación de las longitudes de onda dominantes con los módulos de almacenamiento de equilibrio a bajas frecuencias de cada una de las redes modelo de PDMS, obtenidos en el capítulo III (Tabla VI.2). En estas imágenes se puede apreciar visualmente el incremento de longitud de onda a medida que aumenta la funcionalidad del punto de entrecruzamiento (Figura VI.16).

En el capítulo III se analizó la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en la relación estructura-propiedades en redes modelo de PDMS. Se estudió el carácter elástico de las redes modelo y como se ve incrementado notoriamente con el aumento de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento, debido a la mayor cantidad de entrelazamientos efectivos y cadenas elásticamente activas que se generan a medida que el entrecruzante tiene más extremos funcionalizados dispuestos a reaccionar con el prepolimero difuncional. Este aumento reduce la capacidad de hinchamiento de la red, aumentando así su fracción de volumen de polímero en la red hinchada. Así mismo, se concluyó que los defectos intrínsecos a la reacción de hidrosililación no generaban una adición significativa al módulo de pérdida, siendo prácticamente despreciables en comparación a la fracción de material elástico de la red.

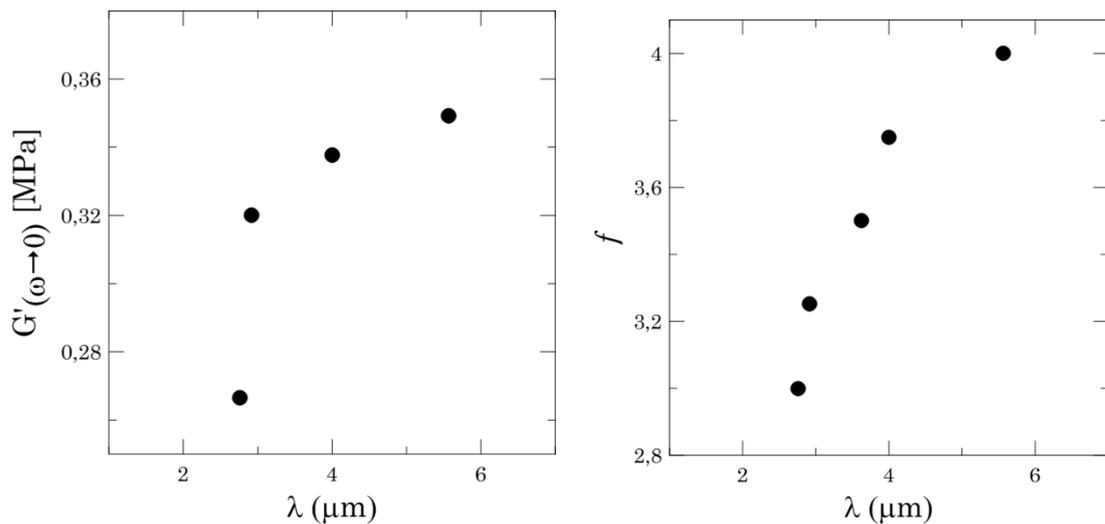


Figura VI.16. Módulo de almacenamiento de equilibrio a baja frecuencia para redes modelo de PDMS (izq.) y funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento (der.) en función de la longitud de onda de las inestabilidades elásticas generadas en las redes de PDMS recubiertas con una película de oro.

Sin embargo, al calcular los valores de los módulos de almacenamiento de equilibrio mediante el uso de las longitudes de onda obtenidas experimentalmente, se obtiene una tendencia completamente opuesta a la observada, es decir, la longitud

de onda se ve aumentada a medida que el modulo elástico de equilibrio disminuye (Figura VI.17). Teniendo de esta manera, resultados experimentales que no se encuentran en buen acuerdo con los modelos teóricos especificados en el capítulo II, que indican $E_s \sim 1/\lambda^3$.

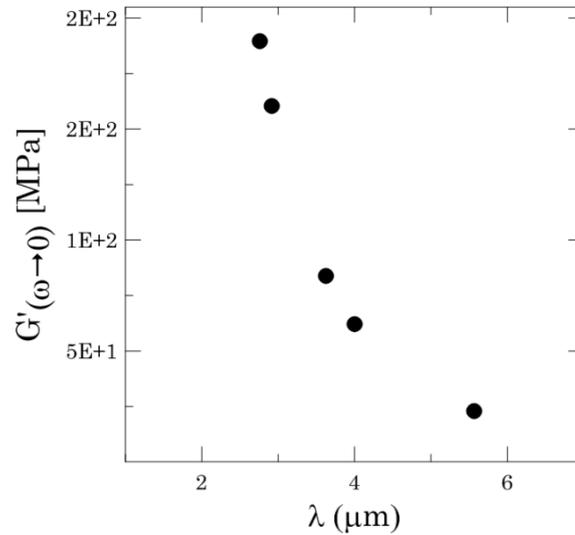


Figura VI.17. Módulo de almacenamiento de equilibrio a baja frecuencia para redes modelo de PDMS, calculado utilizando ecuación VI.1, en función de la longitud de onda de las inestabilidades elásticas generadas en las redes de PDMS recubiertas con una película de oro.

Por otro lado, adicionalmente al uso del microscopio óptico para el análisis de las inestabilidades elásticas, también se obtuvieron imágenes a través de microscopía de fuerzas atómicas (AFM). El uso de esta técnica está limitado a sistemas cercanos al equilibrio, ya que el movimiento de una dislocación en medio de una medición en el equipo puede comprometer su integridad de la punta, que mide unos pocos nanómetros. Por esta razón hasta ahora no muchas muestras fueron analizadas por AFM, teniendo en miras establecer todos los parámetros requeridos para utilizar esta técnica en las muestras obtenidas en este capítulo, dado que es una herramienta vital para el análisis de las amplitudes y longitudes de onda de las inestabilidades elásticas obtenidas para cada uno de los sistemas PDMS/Au. Para ejemplificar los resultados obtenidos, en la figura VI.18 se presentan las imágenes obtenidas para un área de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. En la primera parte se muestra una vista superior en la cual se pueden apreciar algunas dislocaciones que permanecieron aun cuando la muestra ya había alcanzado un estado cercano al equilibrio. En los perfiles de altura puede observarse como se ve disminuida la amplitud de onda a los

alrededores de las dislocaciones, comportamiento que se hace aún más evidente en el perfil tridimensional de la imagen.

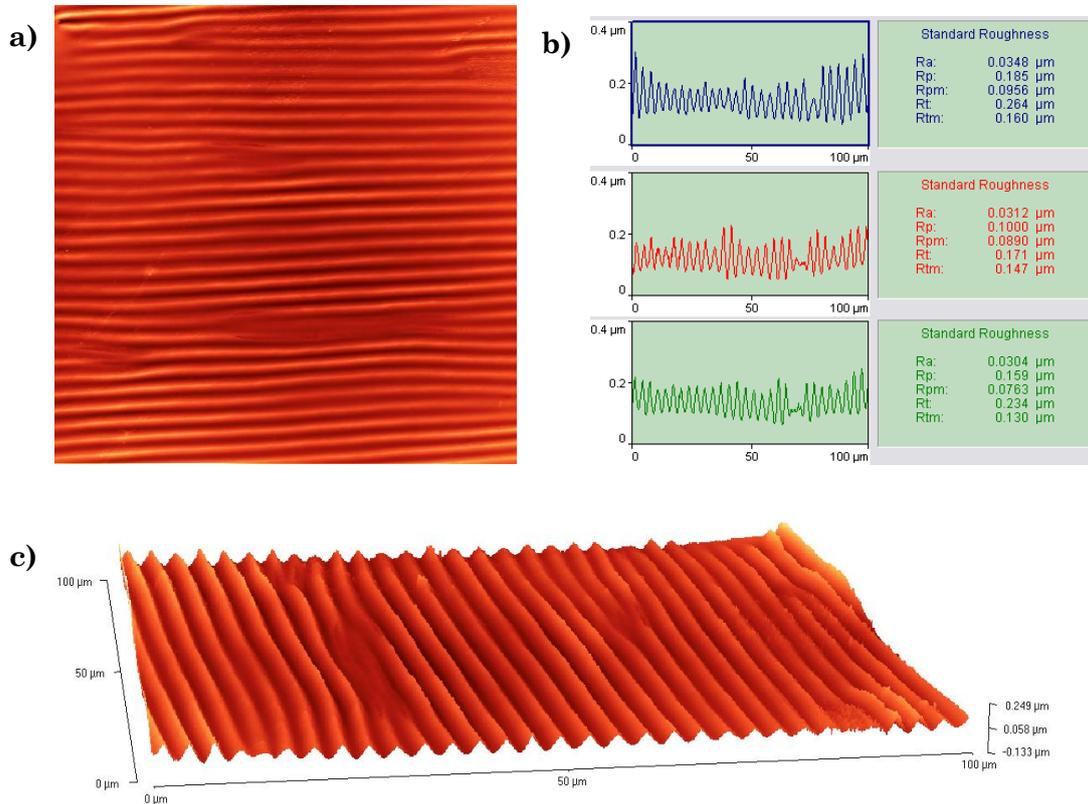


Figura VI.18. Imágenes de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de redes de PDMS recubiertas con oro hinchadas con aceite de silicona para redes 00-F4-00. a) Vista superior, área de 100x100 (μm^2), b) Perfiles de altura de las inestabilidades elásticas, c) Imagen 3D del campo estudiado.

VI.5 CONCLUSIONES

En este capítulo se obtuvieron inestabilidades elásticas en redes modelo de PDMS recubiertas con una película de oro, mediante hinchamiento con un buen solvente. En una etapa inicial, el hinchamiento promueve la formación de inestabilidades elásticas que pueden formar patrones de dos tipos: altamente ordenados cuando solo son afectados por un frente, o herringbones cuando son afectados por dos frentes perpendiculares. Mediante el estudio de capturas en ráfaga se pudo comprobar la dependencia lineal de la propagación del frente en función del tiempo.

Por otro lado, la necesidad del sistema de encontrar un estado de equilibrio induce la transición desorden-orden por medio de la aparición de defectos traslacionales, en este caso específico, dislocaciones. Las dislocaciones suelen generalmente ser expulsadas hacia los bordes de la muestra, regiones con menor acumulación de energía elástica. De la misma manera, con el fin de encontrar estados de equilibrio, las dislocaciones con vectores de Burgers opuestos pueden aniquilarse entre sí.

A partir de los resultados obtenidos en el capítulo III, se analizó la relación entre la caracterización reológica y las longitudes de onda obtenidas por medio del análisis de imágenes obtenidas a través de microscopía óptica. Se observó un aumento en la longitud de onda a medida que aumenta la funcionalidad del punto de entrecruzamiento, que es a su vez cuando se presenta un incremento en el módulo de almacenamiento de equilibrio. Sin embargo, este resultado está en clara oposición con los modelos teóricos disponibles.

VI.6 NOMENCLATURA

A	[m]	Amplitud
Au		Símbolo atómico del Oro
A ₃		Agente entrecruzantes trifuncional
A ₄		Agente entrecruzantes tetrafuncional
b		Vector de Burgers
B ₂		Nomenclatura usada para los α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano)
\bar{E}_p	[Pa]	Módulo de deformación del plano en la película
\bar{E}_s	[Pa]	Módulo de deformación del plano en el sustrato
<i>f</i>		Funcionalidad promedio de los puntos de entrecruzamiento
F	[N]	Carga o fuerza uniaxial
$G'_{\omega \rightarrow 0}$	[Pa]	Módulo de almacenamiento de equilibrio medido a frecuencias bajas
<i>h</i>	[m]	Espesor de la película de Oro
M _n	[Da]	Peso molecular promedio en número
M _w	[Da]	Peso molecular promedio en peso
PDMS		Poli(dimetilsiloxano)
<i>r</i>		Imbalance estequiométrico
W _{A4}	[g/g]	Fracción en peso de entrecruzante tetrafuncional en la mezcla reactiva
λ	[m]	Longitud de onda

VI.7 REFERENCIAS

1. Chen, C.M.; Yang, S. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1041.
2. Guvendiren, M.; Burdick, J.A.; Yang, S. *Soft Matter* **2010**, *6*, 5795.
3. Biot, M. A. *J. Appl. Mech.* **1937**, *4*, 1.
4. Landau, L. D.; Lifshitz, M. E. *Theory of elasticity*, Pergamon Press, New York, **1986**.
5. Timoshenko, S. *Theory of Elastic Stability*, McGraw-Hill, New York, **1988**.
6. Cerda, E.; Ravi-Chandar, K.; Mahadevan, L. *Nature* **2002**, *419*, 579.
7. Cerda, E.; Mahadevan, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 074302.
8. Huang, R.; Im, S. H. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 026214.
9. Vandeparre, H.; Damman, P. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 124301.
10. Kim, H.S.; Crosby, A.J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4188.
11. Williams, C. E.; Kleman, M. *J. Phys. Lett. France* **1974**, *35*, L33.
12. Harrison, C.; Cheng, Z.; Sethuraman, S.; Huse, D. A.; Chaikin, P. M.; Vega, D. A.; Sebastian, J. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 011706.
13. Pezzutti, A. D.; Vega, D. A.; Villar, M. A. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2011**, *369*, 335.
14. Matsumoto, E. A.; Vega, D. A.; Pezzutti, A. D.; García, N. A.; Chaikin, P. M.; Register, R. A. *PNAS* **2015**, *112*, 41, 12639.
15. Takahashi, H.; Laachi, N.; Delaney, K. T.; Hur, S.; Weinheimer, C. J.; Shykind, D.; Fredrickson, G. H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 6253.
16. Müller, M.; de Pablo, J. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2013**, *43*, 1.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES GENERALES Y
TRABAJO FUTURO

VII.1 CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de grado se analizó la influencia de uno de los parámetros estructurales más influyentes en la síntesis de redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS): la funcionalidad del punto de entrecruzamiento (f). Con tal fin, se estudiaron redes modelo de PDMS con funcionalidad variable del punto de entrecruzamiento y defectos estructurales bien caracterizados (cadenas pendientes y cadenas libres atrapadas), llevando a cabo un estudio profundo de la relación entre la estructura molecular y las propiedades finales de redes modelo de PDMS, mediante su caracterización molecular, ensayos reológicos y uso de los modelos matemáticos correspondientes. Adicionalmente, la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento fue analizada a través del estudio de la formación y dinámica de inestabilidades elásticas en redes modelo de poli(dimetilsiloxano) recubiertas con películas de oro.

En una primera parte, se estudiaron redes modelo de PDMS sin defectos y con defectos estructurales específicos, como lo son las cadenas pendientes las cadenas libres atrapadas, teniendo como variable principal, y objetivo de este estudio, la funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento.

La síntesis de las redes modelo de PDMS se realizó mediante reacción de hidrosililación, que consiste en la reacción entre prepolímeros lineales terminados en grupos vinilos (B), en uno o los dos extremos de la cadena, donde los doble enlace carbono-carbono se rompen y combinan con los grupos silanos (A) presentes en los entrecruzantes polifuncionales. A través del uso de la reacción de hidrosililación se tiene mayor control sobre la estructura molecular de las redes sintetizadas, teniendo la posibilidad de realizar modificaciones en la composición de la formulación de la mezcla reactiva, en la funcionalidad de los reactivos a utilizar, y en la inclusión de materiales con diversas características estructurales finales.

La funcionalidad promedio variable del punto de entrecruzamiento se obtuvo por medio del uso de entrecruzantes trifuncional, tetrafuncional y octafuncional puros y mezclas de los mismos. Adicionalmente, para la obtención de cadenas pendientes y cadenas libres atrapadas en las redes modelo, se realizaron síntesis incluyendo el 10 wt.% de polímero monofuncional (B_1) y con 10 wt.% de polímero sin extremos funcionalizados (B_0) en la mezcla reactiva, respectivamente. Adicionalmente, se realizaron redes con funcionalidad promedio constante ($f = 5$) y concentración de polímero monofuncional variando entre 1wt.% y 15wt.%.

Para alcanzar el mayor grado de avance de reacción en cada una de las redes modelo de PDMS y obtener redes muy cercanas a la idealidad con estructuras moleculares definidas compuestas casi exclusivamente por cadenas elásticamente activas y entrecruzamientos efectivos, fue necesario utilizar un imbalance estequiométrico óptimo y mantener las condiciones de reacción uniformes para todas las redes modelo. En esta tesis se utilizó como imbalance estequiométrico óptimo el valor obtenido en trabajos previos del grupo que equivale a 1,16 para sistemas A_4+B_2 , y a partir de este valor fueron normalizados todos los imbalances estequiométricos obtenidos para las redes modelo de PDMS.

La caracterización molecular se realizó mediante la extracción de material soluble utilizando tolueno, de esta manera se obtuvieron la fracción de material soluble (W_S) y la fracción en volumen de polímero en la red hinchada de equilibrio (v_{2m}). A partir de estos datos experimentales y las formulaciones iniciales de los reactivos, se utilizó el método recursivo para calcular el avance de reacción final (p_∞), la fracción de material elástico (W_E) y la fracción de material pendiente (W_P). Adicionalmente, se calcularon parámetros estructurales mediante la teoría de elasticidad de las gomas, tales como: densidad de entrecruzamientos efectivos (μ), la densidad de cadenas elásticamente activas (ν), el peso molecular en número de una cadena elásticamente activa (M_{ENT}) y el factor de entrelazamientos atrapados (T_e) para cada una de las redes sintetizadas (Apéndice A.3).

La funcionalidad del punto de entrecruzamiento modifica claramente la estructura molecular de las redes modelo, afectando sus propiedades finales. El incremento de f en las redes modelo de PDMS beneficia el carácter elástico de la red, por lo que aumentan los valores de la fracción de material elástico, la densidad de cadenas elásticamente activas y la densidad de puntos de entrecruzamiento en la red. De manera inversa, el aumento en la funcionalidad del punto de entrecruzamiento genera la disminución en la fracción de material pendiente y soluble en las redes modelo. En general, las tendencias que generan los cambios en la funcionalidad se mantienen a pesar de la adición de defectos estructurales en la síntesis de las redes modelo. Sin embargo, la inclusión de defectos estructurales en la formulación de las redes modelo puede generar tendencias menos claras con la variación de f .

La inclusión de cadenas pendientes y cadenas libres atrapadas en la síntesis de redes modelo de PDMS influye de manera indirecta en la estructura molecular de la red. Las cadenas pendientes participan en la reacción de entrecruzamiento

haciendo parte de la red, generando una disminución notoria en la fracción de material elástico de la red, acorde a la concentración de defecto incluida inicialmente. Con un leve aumento de la concentración de cadenas pendientes se beneficia notoriamente el carácter viscoso de la red. Mientras que la inclusión de cadenas libres en las redes modelo actúa como diluyente de la reacción y genera restricciones topológicas que repercuten directamente en el comportamiento viscoelástico de la red, aumentando significativamente el peso molecular entre entrecruzamientos.

A partir de los ensayos reológicos se obtuvo que el incremento en la funcionalidad del punto de entrecruzamiento genera el aumento en el módulo de almacenamiento debido al incremento de la densidad de cadenas elásticamente activas en todos los casos excepto en la red conteniendo el entrecruzante A_8 en el cual se observa reacción parcial debido a impedimentos estéricos sobre las moléculas del mismo. Adicionalmente, se puede observar que el cambio en la funcionalidad del punto de entrecruzamiento no genera cambios en la respuesta viscoelástica de las redes analizadas en las frecuencias a las cuales se realizaron los ensayos reológicos, aunque las redes con defectos estructurales incluidos presentan un aumento en el módulo de pérdida en comparación con las redes debido al incremento en el carácter disipativo de la red mediante los defectos adicionados, lo cual se traduce en un efecto aditivo sobre la respuesta viscosa de las redes.

Por otro lado, se realizó el estudio de la formación de inestabilidades elásticas en redes modelo de PDMS recubiertas con una película de oro, mediante hinchamiento con aceite de silicona. Se sintetizaron redes modelo de PDMS con funcionalidad del punto de entrecruzamiento variable, acordes a las presentadas en el capítulo III, se dispusieron en vidrios mediante dip-coating, y después de su curado completo, fueron recubiertas con capas de oro de un espesor aproximado de 90 nm. En una etapa inicial, se utiliza aceite de silicona para provocar el hinchamiento de la red, el aumento de volumen será restringido en una de sus superficies de contacto por la presencia del vidrio, la superficie superior en contacto con la película de oro interfiere con el cambio de volumen de la red, generando un patrón de inestabilidades elásticas sobre la superficie del oro. El fenómeno de formación y dinámica de las inestabilidades elásticas fue seguido mediante microscopía óptica, se capturo en video y posteriormente de cada video se obtuvieron capturas en ráfaga, una imagen por segundo, para poder realizar en análisis pertinente.

A partir del cambio de presión osmótica provocado por la difusión del aceite de silicona en la red, se presentó la formación de inestabilidades elásticas que se

fueron caracterizados por dos tipos de morfologías superficiales: patrones altamente ordenados cuando solo son afectados por un frente, o herringbones cuando son afectados por dos frentes perpendiculares. Al realizar el estudio de la propagación del frente de solvente se pudo obtener una dependencia lineal entre la distancia recorrida y el tiempo del experimento, obteniendo un gráfico que describe el perfil de velocidad de propagación de frente, que coincide con la velocidad de formación de inestabilidades elásticas en los sistemas.

La necesidad del sistema PDMS/Au de encontrar un estado de equilibrio en el cual su energía interna sea reducida a un mínimo, produce la transición desorden-orden por medio de la aparición de defectos traslacionales, en este caso específico, dislocaciones. Las dislocaciones en este trabajo se movieron con vector de Burgers en dirección perpendicular al borde del sistema para ser expulsadas o, con el fin de encontrar estados de equilibrio, se observaron dislocaciones con vectores de Burgers en direcciones opuestas, acercarse para encontrarse y aniquilarse entre sí.

A partir de los resultados obtenidos en el capítulo III, se realizó la relación entre las longitudes de onda obtenidas para las redes modelo de PDMS. Se observó un aumento en la longitud de onda a medida que aumenta la funcionalidad del punto de entrecruzamiento en acuerdo cualitativo con las predicciones de modelos teóricos. Sin embargo, incluir los resultados obtenidos para las longitudes de onda características de cada sistemas en los modelos teóricos con el fin de calcular el módulo de almacenamiento de equilibrio de la red, se encontró que la tendencia obtenida experimentalmente es completamente opuesta a la predicha mediante los modelos teóricos.

VII.2 PROPUESTAS PARA TRABAJO FUTURO

A partir de lo desarrollado en este trabajo de tesis, se plantean los siguientes temas para profundizar en trabajos futuros:

- *Síntesis y caracterización de redes modelo de PDMS utilizando silsesquioxanos oligoméricos poliméricos (POSS) como entrecruzantes*

En este trabajo se exploró levemente el uso del agente entrecruzante de funcionalidad 8 para la síntesis de redes modelo de PDMS. Los POSS poseen estructuras más complejas, siendo moléculas de mayor tamaño a las utilizadas habitualmente como entrecruzantes. Su estructura tipo caja genera cambios interesantes en el estudio de estructura-propiedades de redes modelo de PDMS. Sin

embargo, aún no se tienen datos de las formulaciones de reactivos que lleven a tener un máximo en el avance de reacción final. Por lo que sería interesante explorar las formulaciones óptimas para este entrecruzante puro y en mezcla con otros entrecruzantes.

Adicionalmente, se desconoce el efecto de las concentraciones de defectos bien definidos en la síntesis de redes modelo de PDMS con entrecruzante POSS. La adición de cadenas pendientes o cadenas libres atrapadas podrían tener otros valores límites para este tipo de redes, con funcionalidades del punto de entrecruzamiento que llegan a duplicar los entrecruzantes utilizados comúnmente para el proceso de síntesis de redes modelo de PDMS.

El efecto de la estructura tipo caja de los POSS, no solo resulta atractivo para el uso de entrecruzante, también lo sería para la generación de defectos, ya sea material libre atrapado simple o generación de estructuras tipo estrella. El estudio dinámico de estos defectos de alta complejidad es desconocido y sería de gran interés en el desarrollo de modelos matemáticos que ayuden a tener un mejor entendimiento de la relación estructura-propiedades en las redes modelo de PDMS.

- *Dinámica de formación de inestabilidades elásticas en redes modelo de PDMS con defectos incluidos*

Haciendo uso del conocimiento adquirido sobre las redes modelo de PDMS por el grupo de trabajo. A partir de este conocimiento se podrían realizar trabajos más a fondo sobre la formación y dinámica de inestabilidades elásticas para posteriormente realizar una entre los resultados obtenidos en los trabajos previos y los resultados del estudio de la formación y comportamiento dinámico de las inestabilidades elásticas en los sistemas Au/PDMS, con el fin de desarrollar modelos que permitan relacionar la estructura molecular de las redes obtenidas con la dinámica y los parámetros finales de los sistemas Au/PDMS. Los datos reológicos de las redes poliméricas serán también correlacionados con los emergentes del análisis del proceso de difusión y aniquilación de dislocaciones en las películas metálicas.

VII.3 NOMENCLATURA

A		Agente entrecruzante
B ₀		Nomenclatura usada para PDMS sin extremos funcionalizados
B ₁		Nomenclatura usada para los α -vinil poli(dimetilsiloxano)
B ₂		Nomenclatura usada para los α,ω -divinil poli(dimetilsiloxano)
f		Funcionalidad promedio del punto de entrecruzamiento
M _{ENT}	[Da]	Peso molecular promedio en número de una cadena elásticamente activa
PDMS		Poli(dimetilsiloxano)
p _∞		Avance de reacción final
r		Imbalance estequiométrico
T	[K]	Temperatura
T _e		Factor de entrelazamientos atrapados
W _E	[g/g]	Fracción en peso de material elástico
W _P	[g/g]	Fracción en peso de material pendiente
W _S	[g/g]	Fracción en peso de material soluble
μ	[mol/m ³]	Concentración de puntos de entrecruzamiento
ν	[mol/m ³]	Concentración de cadenas elásticamente activas
v _{2m}	[V/V]	Fracción en volumen de polímero en la red hinchada

APÉNDICE

A.1 CARACTERISTICAS GENERALES Y PROPIEDADES DE LOS POLI(DIMETILSILOXANOS) (PDMS)

Los polisiloxanos son unos de los polímeros orgánicos de silicio más importantes utilizados en la química de polímeros. Se encuentran constituidos por átomos alternantes de silicio y oxígeno como parte central de la cadena polimérica inorgánica. A estos materiales también se los suele llamar siliconas dado que se encuentran compuestos por átomos de silicio unidos por átomos de oxígeno, cada átomo de silicio se encuentra ligado a uno o varios grupos sustituyentes:



donde n puede tomar valores entre 0 y 3 y m es un número superior a 2.

Es muy importante entender la química de los elementos individuales del polímero así como el comportamiento del grupo funcional con el fin de entender las características de los polímeros de polisiloxano. El silicio presenta propiedades semi-metálicas, por lo tanto, es importante en la industria de semiconductores con amplios rangos de aplicaciones en ordenadores y captación de energía solar. El silicio suele encontrarse en la naturaleza en forma de óxido. Los óxidos de silicio presentan enlaces más estables que la unión de silicio-silicio, las cadenas de polímero que presentan silicio dentro de su estructura están preferencialmente formadas por óxido de silicio y se denominan polisiloxanos. Hay muchas maneras de producir polisiloxanos, incluida la polimerización por crecimiento en etapas y copolimerización por apertura de anillo.

Los polisiloxanos exhiben propiedades poco comunes ya que no son productos derivados del petróleo o de la química orgánica. Por el contrario, estos fueron y aun son, el principal producto polimérico de la química inorgánica, abarcando una amplia gama de materiales con las siguientes características generales:

- Amplio rango de temperatura de servicio
- Bajos cambios en la viscosidad con la temperatura
- Estabilidad térmica
- Estabilidad de corte
- Estabilidad dieléctrica
- Alta compresibilidad

- Baja tensión superficial
- Baja toxicidad

Estas particularidades hacen de las siliconas sean consideradas materiales especialmente aptos para ser utilizados como fluidos dieléctricos, hidráulicos, de amortiguación, baños de temperatura, elastómeros de alto rendimiento, membranas, repelentes de agua y recubrimientos protectores. Por otro lado, estos polímeros también son empleados como aditivos para mejorar el procesamiento de plásticos y gomas, dentro de revestimientos para incrementar la fluidez de los mismos y en corrientes de procesos como antiespumantes. Poseen propiedades acústicas únicas por lo cual se los emplean en la fabricación de sensores ultrasónicos y en algunos tipos de radares. Debido a sus buenas propiedades ópticas se los puede utilizar en las fibras ópticas y en dispositivos de medición ocular. Las aplicaciones médicas de los polisiloxanos incluyen prótesis, órganos artificiales, reconstrucción facial, catéteres, piel artificial, lentes de contacto y sistemas de administración de fármacos. De esta manera, gracias a las diversas aplicaciones encontradas para estos polímeros, se han producido en las últimas décadas varios mejoramientos y refinamientos en la síntesis de fluidos de siliconas.

Los sustituyentes unidos al átomo de silicio pueden ser diferentes y de variado origen, como por ejemplo grupos alquilos, cianoalquilos, perfluoroalquilos o fenilos. Sin embargo, el polisiloxano más conocido y empleado es el poli(dimetilsiloxano) (PDMS), en el cual ambos sustituyentes son grupos metilos (figura A.1). Este polisiloxano en particular presenta propiedades únicas que resultan de gran interés en el ámbito comercial y tecnológico. El poli(dimetilsiloxano) no tiene, prácticamente, barrera energética para la libre rotación de los enlaces de la cadena principal, por lo cual la molécula tiene una flexibilidad inusual que no poseen otros polímeros. Consecuentemente, la temperatura de transición vítrea (T_g) de este polímero es una de las más bajas entre los materiales poliméricos. Por este motivo, los poli(dimetilsiloxanos) de altos pesos moleculares, cuando son entrecruzados, forman excelentes gomas con muy buen comportamiento reológico en un amplio rango de temperaturas (233 a 473 K). Por otro lado, los poli(dimetilsiloxanos) con bajos pesos moleculares sirven como aceites inertes de variada viscosidad dependiendo del peso molecular.

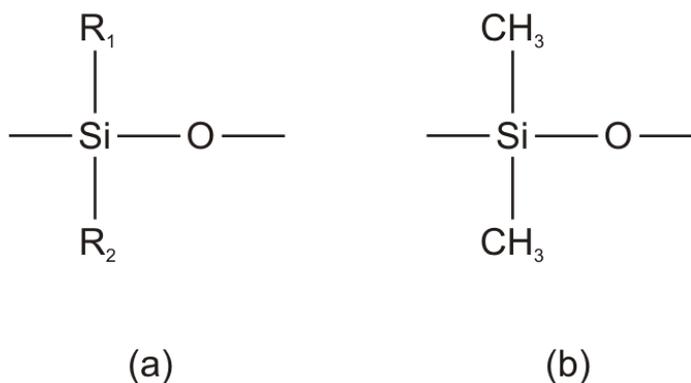


Figura A.1. (a) Unidad repetitiva de una molécula de polisiloxano, donde R_1 y R_2 representan dos grupos sustituyentes diferentes. (b) Unidad repetitiva de una molécula de poli(dimetilsiloxano) (PDMS).

Estos polímeros poseen, además, buena estabilidad a la oxidación aun a moderadas temperaturas, comenzando a degradarse recién a temperaturas superiores a los 523 K. otra propiedad inusual del poli(dimetilsiloxano) es su alta permeabilidad al oxígeno, de hecho, este gas difunde más rápido a través del polímero que del agua. La introducción de fenilos u otros sustituyentes más polares en los polisiloxanos aumenta la resistencia y estabilidad térmica de estos polímeros.

Todas estas características y propiedades de los poli(dimetilsiloxanos) han hechos de los mismos materiales preferenciales para la elaboración de diferentes tipos de productos, que van desde artículos médicos hasta domésticos.

En la siguiente tabla se listan algunas de las propiedades más importantes de los poli(dimetilsiloxanos) [1]. Los valores correspondientes a dichas propiedades son válidos para pesos moleculares en el rango de 3.000 a 400.000 Da.

Tabla A.1. Propiedades de los PDMS que no dependen significativamente del peso molecular

Eléctricas		
Rigidez dieléctrica [V/mil]		350 – 400
Constante dieléctrica (entre 10^2 a 10^6 Hz y a 293 K)		2,44 – 2,76
Factor de disipación		$1,0 \cdot 10^4$
Resistividad volumétrica (a 293 K) [Ohm-m]		$1,0 \cdot 10^{13}$
Térmicas		
Calor específico [J/g K]		1,55
Calor de formación [KJ/g]		-10,08
Calor de combustión [KJ/g]		25,65
Coefficiente de conductividad térmica (a 298) [W/m K]		0,16
Coefficiente de expansión térmica [$\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$]		9,30 – 9,20
Punto de ignición [K]		588 – 594
Punto de vertido [K]		208 – 232
Temperatura de autoignición [K]		>733
Temperatura de transición vítrea [K]		145
Otras		
Coefficiente de compresibilidad adiabática [m^{-2}/N]		0,10
Índice de refracción (a 298 K)		1,40
Tensión superficial [N/m]		0,02
Gravedad específica (a 298 K)		0,97
Acústicas		
	Velocidad del sonido	
<u>Viscosidad del Fluido</u> <u>[Pa.s]</u>	<u>a 303 K</u>	<u>a 330 K</u>
$1,9 \cdot 10^{-2}$	975	918
$9,7 \cdot 10^{-2}$	985	930
$9,7 \cdot 10^{-1}$	987	933

Tabla A.1. (Continuación)

Solubilidad

- Los solventes típicos para los poli(dimetilsiloxanos) son: clorofluor-carbono, xileno, metil-etil-cetona, etil-eter y tolueno. Los PDMS con bajos pesos moleculares pueden disolverse también en acetona, etanol y dioxanos.
 - Los PDMS son insolubles en metanol, ciclohexanol y etilenglicol.
-

Reactividad

- Los poli(dimetilsiloxanos) exhiben baja reactividad en casi todos los ambientes.
 - La degradación térmica del polímero se produce a muy altas temperaturas (>523 K) y la misma involucra un reordenamiento en el enlace silicio-oxígeno, lo cual conlleva a la aparición de compuestos volátiles (e.g. formaldehído).
 - La oxidación del PDMS provocada por la acción de peróxidos genera reacciones radicalarias en los grupos metilos promoviendo el entrecruzamiento del material.
-

A.2 TÉCNICAS EMPLEADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE REDES MODELO DE PDMS

Las redes modelo sintetizadas en esta tesis se caracterizaron molecular y reológicamente. La caracterización molecular se realizó midiendo la fracción de material soluble (W_S) y el grado de hinchamiento de equilibrio representado por la fracción volumétrica de polímero en la red hinchada (ν_{2m}). Por otro lado, la caracterización reológica se llevó a cabo a través de ensayos dinámicos en un reómetro rotacional.

A.2.1 Fracción en peso de material soluble (W_S) y fracción volumétrica de polímero en la red hinchada (ν_{2m})

En todos los casos, las gomas obtenidas fueron sometidas a extracción de material soluble utilizando tolueno como solvente de extracción. Para tal fin, las muestras fueron pesadas y colocadas en frascos de vidrio con el solvente para remover el polímero no entrecruzado. La extracción se llevó a cabo durante 4 semanas a temperatura ambiente (~ 298 K). El solvente se reemplazó cada 3 o 4 días. Luego de la extracción las muestras fueron pesadas para obtener el grado de hinchamiento. Posteriormente, las mismas fueron secadas hasta la eliminación total del solvente. Por último, las redes se pesaron nuevamente y por diferencia de peso se obtuvo la fracción en peso de material soluble, W_S , y el grado de hinchamiento de equilibrio representado por ν_{2m} , que es la fracción en volumen de polímero en la red hinchada.

Particularmente los resultados correspondientes a la fracción volumétrica de polímero en la red hinchada (ν_{2m}) pueden ser interpretados utilizando la siguiente ecuación [2]:

$$\nu - \mu = \frac{\ln(1 - \nu_{2m}) + \nu_{2m} + \nu_{2m}^2 \chi_1}{V_1(2/f\nu_{2m} - \nu_{2m}^{1/3})} \quad \text{A. 2}$$

donde ν es la concentración de cadenas elásticamente activas, μ la concentración de puntos de entrecruzamiento, χ_1 el parámetro de interacción polímero-solvente, V_1 el volumen molar del solvente a la temperatura de extracción y f la funcionalidad del punto de entrecruzamiento. El conocimiento de los parámetros moleculares ν y μ , al

igual que su diferencia, resultan útiles en la comparación de resultados surgidos de las teorías de elasticidad de las gomas [3].

Por otro lado, los resultados experimentales correspondientes a la fracción en peso de material soluble se emplearon, conjuntamente con los datos de las formulaciones de partida, en el cálculo del grado de avance de reacción final (p_{∞}) de las redes a partir del método recursivo descrito en la sección A.3.

A.2.2 Caracterización Reológica

Las propiedades reológicas son las que gobiernan el comportamiento de los materiales cuando fluyen afectando no solo el procesamiento del material, sino además, a sus propiedades en el estado final. En el caso de los polímeros entrecruzados o redes tridimensionales estas propiedades dependen, fundamentalmente, de la estructura molecular de la misma y son finalmente las que determinan que tipo de aplicación puede darse a un material en particular.

Existen dos tipos de flujos que se consideran “estándares” en la caracterización de fluidos poliméricos: los flujos de corte y los flujos libres de corte o extensionales. El flujo viscosimétrico es un tipo particular de flujo de corte que se utiliza ampliamente en los laboratorios para medir las propiedades reológicas de distintos materiales [4]. Para entender el movimiento relativo de las partículas materiales en este flujo, se puede suponer que un cubo idealizado de material se encuentra confinado entre dos platos de área A , separados por una distancia D . Cuando el plato superior se mueve en la dirección x relativa al plato inferior, el líquido es sometido a un flujo de corte, con una deformación cuya magnitud queda definida como:

$$\gamma = \frac{\text{Magnitud del desplazamiento}}{\text{Distancia entre las superficies de corte}} = \frac{S}{D} \quad \text{A. 3}$$

donde γ es la deformación de corte. Luego, a partir de la expresión anterior puede definirse la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$):

$$\dot{\gamma} = \frac{\text{Velocidad relativa}}{\text{Distancia } D} \quad \text{A. 4}$$

Las relaciones y magnitudes presentadas anteriormente, se visualizan en la figura A.2.

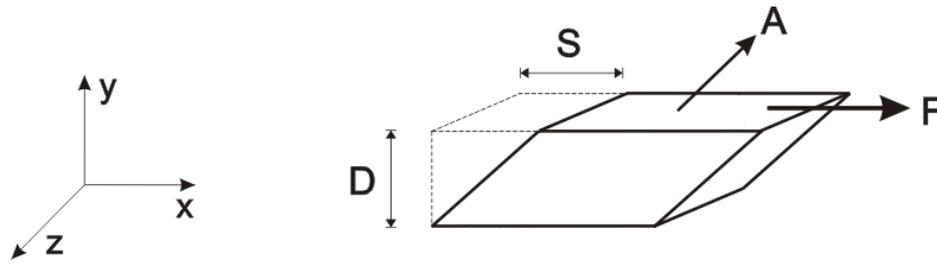


Figura A.2. Diagrama esquemático de los parámetros involucrados en las medidas de viscosidad de corte.

Para mover el plato superior a una velocidad relativa al plato inferior se requiere una fuerza constante F . Esta fuerza es una fuerza de corte, y dividiendo la magnitud de la misma por el área A se obtienen la tensión de corte σ . Para un líquido Newtoniano, la tensión de corte es directamente proporcional a la velocidad de corte, y la constante de proporcionalidad que vincula ambas magnitudes es la viscosidad dinámica η . Si el fluido es no Newtoniano, la viscosidad η del material ya no es una constante característica del mismo, ya que depende de la tensión σ y de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ aplicadas, y queda definida de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{A. 5}$$

Para la obtención de propiedades viscoelásticas de las redes modelo de PDMS se utilizaron dos tipos de ensayos de flujo de corte ampliamente utilizados en la caracterización de redes poliméricas: flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud y flujo de corte por desplazamiento súbito.

- Flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud

El flujo de corte oscilatorio de pequeña amplitud se obtiene haciendo oscilar uno de los platos a una frecuencia ω constante y con una amplitud pequeña. Este tipo de flujo se puede estudiar usando dispositivos especiales denominados reómetros. El dispositivo consta de dos platos paralelos de idéntico espesor y diámetro. El plato inferior, es el que sufre oscilaciones de pequeña amplitud a una frecuencia ω definida, mientras el superior permanece fijo. Manteniendo la distancia entre los platos constante, el equipo detecta el torque ejercido en el plato superior y, mediante un programa de computación apropiado, transforma este valor en los valores de las funciones materiales de interés.

El perfil de velocidades entre los platos puede considerarse lineal si se cumple la relación $(\omega ph^2/2\eta_0) \ll 1$, donde ρ es la densidad del fluido y h es la distancia entre los platos. Mientras la amplitud sea pequeña las tensiones resultantes oscilan con la misma frecuencia, y están en fase o fuera de fase, respecto de la deformación según el tipo de fluido sometido al ensayo. En el caso de un sólido elástico, las tensiones resultantes se encuentran en fase con la deformación, mientras que para un fluido viscoso, se encuentran desfasadas 90° . Para el caso de un fluido viscoelástico, las tensiones resultantes contienen una componente en fase y otra fuera de fase con la deformación aplicada. En general, la tensión de corte queda descrita con la siguiente ecuación [4]:

$$\sigma = -A(\omega) \gamma \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{A. 6}$$

donde $-A(\omega)$ es un coeficiente y δ es el ángulo de desfasaje entre la tensión y la deformación. En el caso de los fluidos poliméricos, el coeficiente $-A(\omega)$ recibe el nombre de modulo complejo, y se define matemáticamente como:

$$|A| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{A. 7}$$

Los coeficientes G' y G'' de la ecuación A.7, representan las componentes en fases y fuera de fase de la tensión con la deformación aplicada, y pueden ser considerados como factores de peso, que indican la importancia de una y otra componente sobre la magnitud total de la tensión. Con estas consideraciones la ecuación A.6 puede ser escrita como:

$$\sigma = -G'(\omega) \gamma \text{sen}(\omega t) - G''(\omega) \gamma \text{cos}(\omega t) \quad \text{A. 8}$$

Los términos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ se denomina módulo elástico o de almacenamiento, y módulo viscoso o de pérdida, respectivamente, y son los parámetros más usados en el estudio de las propiedades viscoelásticas lineales de los materiales poliméricos.

- Flujo de corte por desplazamiento súbito

El ensayo de flujo de corte oscilatorio por desplazamiento súbito es un ensayo de relajación en el que se miden las tensiones en función del tiempo luego de realizar el desplazamiento brusco de uno de los platos. Ese desplazamiento se logra aplicando una velocidad de deformación constante durante un intervalo de tiempo (Δt) muy pequeño [4]:

$$\gamma = \dot{\gamma}\Delta t \quad \text{A. 9}$$

La evolución de la relajación puede ser descrita por el módulo de relajación $G(t)$, definido como la tensión de corte $\sigma(t)$ dividida por la pequeña deformación impuesta $\gamma_{t \rightarrow 0}$, por lo que la información contenida en este modulo es la misma que en G' y G'' :

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_{t \rightarrow 0}} \quad \text{A. 10}$$

- Principio de superposición tiempo-temperatura

Es claro que la dependencia en el tiempo o la frecuencia de las funciones viscoelásticas varía considerablemente con los parámetros externos como temperatura, presión, etc. Es decir que si se realiza un ensayo a una temperatura dada, y se lo repite a otra, en general no se obtendrá la misma curva. Sin embargo, se ha hallado experimentalmente en una gran cantidad de materiales y condiciones, que un cambio en los parámetros externos no afecta la forma de las curvas, sino que sólo produce un desplazamiento de las mismas. Gracias a esto, varias curvas obtenidas a distintos parámetros externos, pueden ser superpuestas dando origen a una única curva de dominio temporal más amplio. Dicha curva, denominada curva maestra, representa la respuesta del material a un valor constante de los parámetros externos. Por ejemplo, si los parámetros se denotan con ϕ_i , entonces el módulo es una función $G(t, \phi_i)$. Luego se una serie de mediciones se puede obtener la curva:

$$G(t, \phi_0) = b(\phi_i, \phi_0) G \left[\frac{t}{a(\phi_i, \phi_0)}, \phi_i \right] \quad \text{A. 11}$$

donde $b(\phi_i, \phi_0)$ origina el desplazamiento horizontal y $a(\phi_i, \phi_0)$ el vertical.

Particularmente, para explicar la dependencia del factor de desplazamiento en la dirección horizontal con la temperatura a_T es posible utilizar dos tipos de relaciones [5]. Una del tipo Arrhenius en la cual se obtiene una energía de activación como parámetro característico que puede expresarse de la siguiente manera:

$$a_T = \exp \left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{A. 12}$$

donde E_a es la energía de activación para el flujo.

La otra forma de expresar la funcionalidad de a_T con la temperatura es mediante la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF), la cual se basa en los cambios de volumen libre que sufre el material al pasar de una temperatura a otra [6]. Esta ecuación es de la forma:

$$\log a_T = \frac{-C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad \text{A.13}$$

donde C_1^0 y C_2^0 son constantes independientes de la temperatura.

En cuanto al factor de ajuste en la dirección vertical b_T , se tuvo en cuenta la clásica dependencia del mismo con la temperatura: $b_T = T_0/T$ [5].

El equipo utilizado para las mediciones reológicas fue un espectrómetro mecánico Rheometrics Dynamic Analyzer RDA-II, el cual se operó con la geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. Los ensayos dinámicos se determinaron en un rango de frecuencias (ω) entre 0.4 y 400 rad/s.

Tabla A.2. Constantes características de la dependencia de a_T

Constante	$T_0 = 333 \text{ K}$
E_a/R [K]	1354 ± 35
C_1^0	$4,946 \pm 0,3$
C_2^0 [K]	$422,6 \pm 30$

En la tabla A.2 se reportan los valores de las constantes correspondientes a las ecuaciones A.12 y A.13 obtenidas a partir de los ajustes de los datos experimentales de a_T . Las mismas se presentan a la temperatura de referencia que se empleo en esta tesis ($T_0 = 333 \text{ K}$). Estos valores promedio son representativos para todas las redes sintetizadas, y los mismos están en concordancia con valores reportados en la literatura [3,7]. Las figuras A.3 y A.4 muestran el comportamiento de los datos experimentales de a_T y b_T , con sus respectivos ajustes, para una muestra representativa a $T_0 = 333 \text{ K}$. En la figura A.3 se puede observar que los modelos de ajuste para a_T representan satisfactoriamente la dependencia de este parámetro a las temperaturas utilizadas en los ensayos reológicos. Estos comportamientos han sido reportados previamente en la literatura [5]. Por otra parte, la relación de ajuste propuesta para b_T es muy buena a temperaturas cercanas a la de referencia, sin embargo a temperaturas más alejadas comienzan a aparecer importantes desviaciones debido a cambios en la densidad de la red.

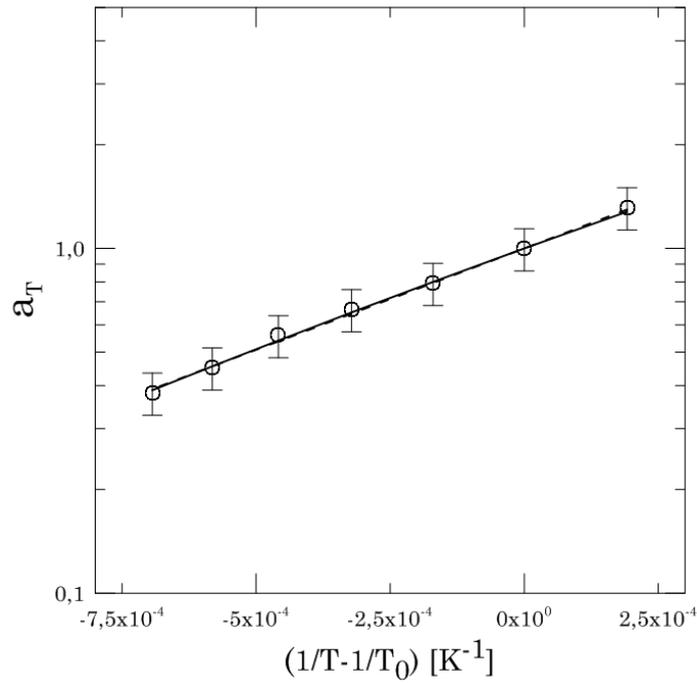


Figura A.3. Factor de ajuste en la dirección horizontal a_T en función de la inversa de la temperatura absoluta. $T_0 = 333$ K. Símbolo: (○) Datos experimentales. La línea sólida corresponde al ajuste mediante la ecuación WLF (ec. A.13) y la línea punteada al ajuste obtenido mediante la ecuación tipo Arrhenius (ec. A.12).

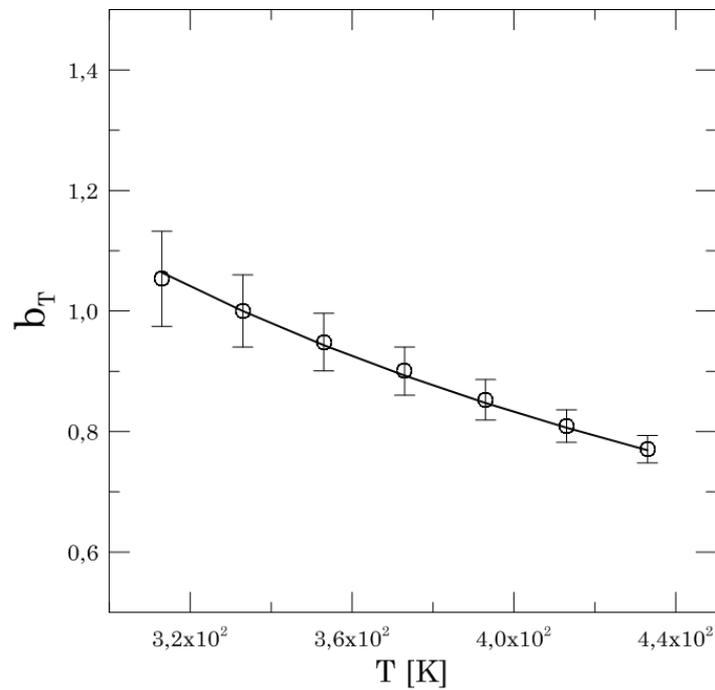


Figura A.4. Factor de ajuste en la dirección vertical b_T en función de la temperatura absoluta. $T_0 = 333$ K. Símbolo: (○) Datos experimentales. La línea sólida corresponde al ajuste dado por $b_T = T_0/T$.

A.3 MÉTODO RECURSIVO

A través de los años han sido desarrollados diferentes métodos teóricos para el análisis de la estructura molecular desarrollada durante la polimerización por pasos, entre los principales se encuentran: método clásico, teoría de percolación y modelos cinéticos [8-9].

- Método clásico. Este método, conocido en la literatura también como teoría clásica o teoría de campo promedio [8-11], fue desarrollado inicialmente para determinar el punto del gel y la distribución de masas moleculares en el sol, por Flory y Stockmayer [2,12-16]. Esta teoría tiene la ventaja de dar relaciones explícitas para diferentes parámetros moleculares tanto en la etapa de pre-gel como en la de post-gel; este método falla en la predicción de propiedades críticas en torno al punto gel, fundamentalmente por no considerar efectos de volumen excluido y formación de lazos cerrados dentro de la estructura. Sin embargo, en sistemas concentrados, la influencia de tales efectos no es importante y a grandes avances de reacción este modelo permite describir muy bien diferentes propiedades de equilibrio [3,7,17].
- Teoría de percolación. A diferencia que la teoría clásica, esta teoría presenta suposiciones poco realistas como la inclusión de la formación de lazos cerrados y no permite la predicción de la divergencia en la densidad para grandes grupos moleculares, a pesar de estas desventajas permite realizar predicciones sobre diversos parámetros moleculares [10-11]. Si bien presenta una buena concordancia con los datos experimentales, solo permite la resolución analítica de unos pocos sistemas y generalmente se debe recurrir a la simulación por computadora. Por otro lado, al igual que el método clásico, este es un modelo de equilibrio, que no permite describir ninguna propiedad cinética o dinámica.
- Modelo cinético. Este método está basado en el análisis del crecimiento y agregación de clusters mediante el método desarrollado por Smoluchowski. Este método permite hacer predicciones sobre distribución de tamaños de clusters y condiciones para producir gelación, pero no permite determinar la geometría de los clusters. Este modelo solo es aplicable a sistemas diluidos y también requiere de simulación por computadora, por lo cual no permite obtener expresiones analíticas para los diferentes parámetros moleculares [8,18].

Como el método clásico es el único que permite obtener expresiones analíticas y concuerda con los datos experimentales en sistemas similares a los estudiados aquí, en este trabajo se optó por analizar la estructura de la red con esta teoría.

La teoría clásica se basa en las siguientes hipótesis simplificadoras (propuestas inicialmente por Flory y Stockmayer [2,12-16]):

- a. Todos los grupos funcionales son igualmente reactivos.
- b. Cada grupo funcional reacciona independientemente con los restantes.
- c. No existen reacciones intramoleculares (lazos cerrados).

Dentro de esta teoría, existen en la literatura fundamentalmente dos metodologías para la descripción del proceso de polimerización ramificada por pasos: a) el método de Gordon y col. [19], quienes modelan la estructura mediante la utilización del método de transformación y las funciones generadoras de probabilidad y b) el método recursivo directo desarrollado por Miller y col. [20-21].

Si bien ambos modelos son análogos y abordan a las mismas conclusiones, en este trabajo se optó por el método de Miller y col. Este método requiere más notación que el de Gordon, pero tiene la ventaja de ser fácilmente implementado para estudiar gran diversidad de sistemas y además permite hacer las actividades de análisis más sencillas y fácilmente comunicadas.

La evolución del método recursivo en el tiempo ha buscado un mejor y más completo moldeamiento de la reacción de reticulación por pasos tanto en la etapa de pre-gel como en la de post-gel. En particular Bibbó y Vallés [22] modelaron parámetros adicionales vinculados al material pendiente en la etapa de post-gel para dos sistemas químicos: homopolimerización de un monómero A con funcionalidad f y copolimerización de A_f con un reactivo difuncional (B_2), donde A y B son grupos funcionales diferentes. Consecutivamente, Villar y col. [3,7] modelaron la estructura molecular en la etapa de post-gel en la copolimerización $A_f+B_2+B_1$, en donde B_1 representa un reactivo monofuncional, considerando que las reactividades de los grupos B_1 y B_2 son las mismas. Posteriormente, Miller y Sarmoria [23] determinaron los parámetros moleculares más relevantes para varios sistemas reactivos, entre ellos, la terpolimerización irreversible por pasos $A_f+B_g+C_h$, donde las únicas reacciones posibles son A - B y A - C, considerando que los grupos reactivos B y C pueden tener diferentes reactividades.

A continuación se encuentra la descripción del modelo y el desarrollo de expresiones que permiten obtener los principales parámetros moleculares en el

estudio de las redes sintetizadas en esta tesis. Las expresiones corresponden a la terpolimerización irreversible por pasos $A_f+B_g+C_h$ [23].

A.3.1 Modelo

Consideremos la polimerización por pasos de un sistema constituido por una mezcla de tres tipos de monómeros: A_f monómero de funcionalidad f y masa molecular en base numeral M_A , B_g monómero de funcionalidad g y masa molecular en base numeral M_B , y un monómero C_h de funcionalidad h y masa molecular en base numeral M_C . La polimerización ocurre cuando los grupos reactivos A reaccionan con los grupos B formando enlaces AB y con los grupos C formando enlaces AC. Aquí se considera que los grupos B no reaccionan con los grupos reactivos C y que la reactividad de los grupos B y C no son necesariamente las mismas. Las fracciones en masa de monómeros de partida A, B y C son w_A , w_B y w_C , respectivamente.

A cualquier tiempo, la conversión de grupos A, B y C está determinada por la cinética del sistema y puede ser descrita con tres parámetros p_A , p_B y p_C que representan, respectivamente, la proporción de grupos A, B o C que han reaccionado.

Sean n_A , n_B y n_C las fracciones iniciales en número de los diferentes grupos:

$$n_A = \frac{f \cdot w_A}{d \cdot M_A} \quad n_B = \frac{g \cdot w_B}{d \cdot M_B} \quad n_C = \frac{h \cdot w_C}{d \cdot M_C} \quad \text{A.14}$$

donde

$$d = \frac{f \cdot w_A}{M_A} + \frac{g \cdot w_B}{M_B} + \frac{h \cdot w_C}{M_C} \quad \text{A.15}$$

Estas tres conversiones están relacionadas con la ecuación

$$n_A \cdot p_A = n_B \cdot p_B + n_C \cdot p_C \quad \text{A.16}$$

Sea W una variable aleatoria que representa la masa de una molécula del sistema seleccionada al azar. En la figura A.5 se esquematiza una molécula seleccionada al azar, por selección aleatoria de un monómero (por masa). En este caso, el resultado de esta selección es un “monómero raíz” A_f marcado en la figura A.5 con una X.

Sean W_A , W_B y W_C variables aleatorias que representan la masa unida a un monómero raíz A_f , B_g o C_h , respectivamente. Entonces:

$$W = \begin{cases} W_A & \text{si el monómero raíz seleccionado es A} \\ W_B & \text{si el monómero raíz seleccionado es B} \\ W_C & \text{si el monómero raíz seleccionado es A} \end{cases} \quad \text{A. 17}$$

dato que hay tres posibilidades de selección de un monómero raíz (A_f , B_g o C_h).

La masa de la molécula seleccionada es igual a la masa del monómero raíz seleccionado más la masa unida a cada uno de los grupos funcionales de la misma (flechas 1, 2, 3 y 4 en la figura A.5).

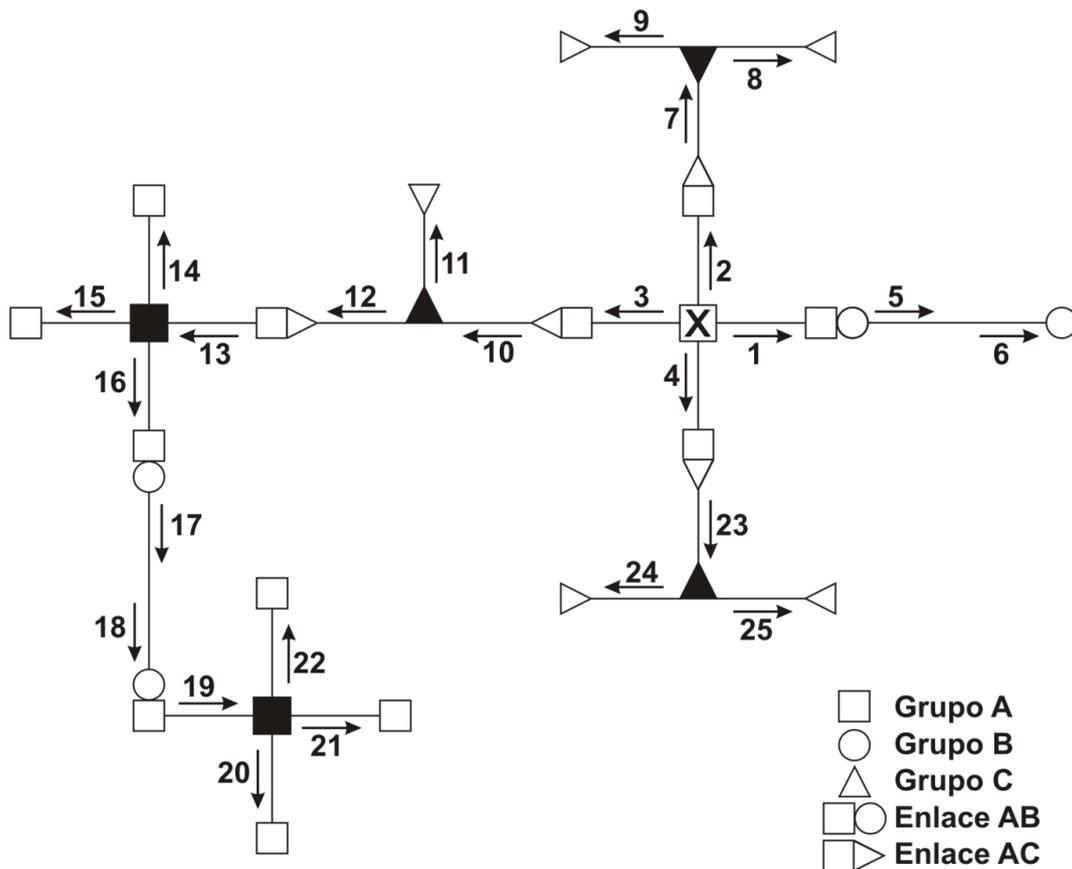


Figura A.5. Esquema de una molécula seleccionada al azar.

La estructura de la molécula seleccionada puede analizarse imaginando una “caminata” por las diferentes ramas del polímero. Sea W_A^{out} la masa unida a un grupo funcional A “mirando hacia afuera” del mismo (flechas 1, 2, 3, 4, 14, 15, 16, 20, 21 y 22 en la figura A.5); entonces:

$$W_A = M_A + \sum_{i=1}^f (W_A^{\text{out}})_i \quad \text{A. 18}$$

En forma similar, para los monómeros B y C se tiene:

$$W_B = M_B + \sum_{i=1}^g (W_B^{\text{out}})_i \quad \text{A. 19}$$

y

$$W_C = M_C + \sum_{i=1}^h (W_C^{\text{out}})_i \quad \text{A. 20}$$

En estas ecuaciones W_B^{out} representa la masa unida a un grupo funcional B mirando hacia afuera del mismo (flechas 6 y 18 en la figura A.5) y W_C^{out} es la masa unida a un grupo funcional C mirando hacia afuera del mismo (flechas 8, 9, 11, 24 y 25 en la figura A.5).

Si el grupo A (B o C) reacciona con otro grupo, nos encontramos analizando la masa hacia adentro del grupo con el cual ha reaccionado. Sea W_A^{in} (W_B^{in} , W_C^{in}) la masa unida a un grupo funcional A (B o C) “mirando hacían adentro” del mismo (flechas 13 y 19 en la figura A.5); entonces:

$$W_A^{\text{out}} = \begin{cases} W_B^{\text{in}} & \text{si A reaccionó con B} \\ W_C^{\text{in}} & \text{si A reaccionó con C,} \\ 0 & \text{si A no reaccionó} \end{cases} \quad \text{A. 21}$$

$$W_B^{\text{out}} = \begin{cases} W_A^{\text{in}} & \text{si B reaccionó con A} \\ 0 & \text{si B no reaccionó} \end{cases} \quad \text{A. 22}$$

y

$$W_C^{\text{out}} = \begin{cases} W_A^{\text{in}} & \text{si C reaccionó con A} \\ 0 & \text{si C no reaccionó} \end{cases} \quad \text{A. 23}$$

Continuando con la “caminata” por la molécula, se observa que la masa de un monómero mirando hacia adentro del mismo es la masa del monómero, más la masa unida a él; entonces:

$$W_A^{\text{in}} = M_A + \sum_{i=1}^{f-1} (W_A^{\text{out}})_i \quad \text{A. 24}$$

$$W_B^{\text{in}} = M_B + \sum_{i=1}^{g-1} (W_B^{\text{out}})_i \quad \text{A. 25}$$

$$W_C^{\text{in}} = M_C + \sum_{i=1}^{h-1} (W_C^{\text{out}})_i \quad \text{A. 26}$$

Las últimas seis ecuaciones junto a las ecuaciones A.17 a A.20 describen la estructura de la molécula seleccionada al azar. Cabe la pena señalar que las ecuaciones A.21 a A.26 cierran un lazo recursivo que permite describir la estructura ramificada, mientras que el conjunto de ecuación es A.17 a A.20 describe la conexión entre las ramas de la molécula.

A.3.2 Propiedades de Pre-Gel

- Peso Molecular Promedio en Peso

El peso molecular promedio en peso M_W es equivalente al valor espera de W , $E(W)$ [20]. Entonces, M_W se determina considerando los valores esperados de las diez relaciones anteriores. De las ecuaciones A.17 – A.26 se tiene:

$$M_W = E(W) = E(W_A) \cdot w_A + E(W_B) \cdot w_B + E(W_C) \cdot w_C \quad A.27$$

donde

$$E(W_A) = M_A + f \cdot E(W_A^{\text{out}}), \quad A.28$$

$$E(W_B) = M_B + g \cdot E(W_B^{\text{out}}), \quad A.29$$

$$E(W_C) = M_C + h \cdot E(W_C^{\text{out}}), \quad A.30$$

$$E(W_A^{\text{out}}) = p_{AB} \cdot E(W_B^{\text{in}}) + p_{AC} \cdot E(W_C^{\text{in}}) + 0 \cdot (1 - p_A), \quad A.31$$

$$E(W_B^{\text{out}}) = p_B \cdot E(W_A^{\text{in}}) + 0 \cdot (1 - p_B), \quad A.32$$

$$E(W_C^{\text{out}}) = p_C \cdot E(W_A^{\text{in}}) + 0 \cdot (1 - p_C), \quad A.33$$

$$E(W_A^{\text{in}}) = M_A + (f - 1) \cdot E(W_A^{\text{out}}), \quad A.34$$

$$E(W_B^{\text{in}}) = M_B + (g - 1) \cdot E(W_B^{\text{out}}), \quad A.35$$

$$E(W_C^{\text{in}}) = M_C + (h - 1) \cdot E(W_C^{\text{out}}), \quad A.36$$

donde las cantidades de p_{AB} y p_{AC} están dadas por

$$p_{AB} = p_A \frac{n_B p_B}{n_B p_B + n_C p_C} \quad A.37$$

y

$$p_{AC} = p_A \frac{n_C p_C}{n_B p_B + n_C p_C} \quad A.38$$

Las ecuaciones A.31 – A.36 forman un sistema lineal de seis ecuaciones con seis incógnitas ($E(W_A^{\text{out}})$, $E(W_A^{\text{in}})$, $E(W_B^{\text{out}})$, $E(W_B^{\text{in}})$, $E(W_C^{\text{out}})$, $E(W_C^{\text{in}})$).

La solución de este sistema para $E(W_A^{\text{out}})$, $E(W_B^{\text{out}})$ y $E(W_C^{\text{out}})$ esta dada por:

$$E(W_A^{\text{out}}) = \frac{p_{AB} \cdot [M_B + (g - 1) \cdot M_A \cdot p_B] + p_{AC} \cdot [M_C + (h - 1) \cdot M_A \cdot p_C]}{1 - (f - 1) \cdot (g - 1) \cdot p_{AB} \cdot p_B - (f - 1) \cdot (h - 1) \cdot p_{AC} \cdot p_C} \quad \text{A.39}$$

$$E(W_B^{\text{out}}) = \frac{p_B \cdot \{(f - 1) \cdot [M_B p_{AB} + M_C p_{AC}] + M_A\}}{1 - (f - 1) \cdot (g - 1) \cdot p_{AB} \cdot p_B - (f - 1) \cdot (h - 1) \cdot p_{AC} \cdot p_C} \quad \text{A.40}$$

$$E(W_C^{\text{out}}) = \frac{p_C \cdot \{(f - 1) \cdot [M_B p_{AB} + M_C p_{AC}] + M_A\}}{1 - (f - 1) \cdot (g - 1) \cdot p_{AB} \cdot p_B - (f - 1) \cdot (h - 1) \cdot p_{AC} \cdot p_C} \quad \text{A.41}$$

Si se sustituye las tres últimas ecuaciones en A.28 – A.30 y estas en A.27, se obtiene la masa molecular promedio en masa M_W .

- Punto Gel

De las ecuaciones A.39 – A.41 se observa que M_W presenta una divergencia cuando:

$$1 - (f - 1) \cdot (g - 1) \cdot p_{AB} \cdot p_B - (f - 1) \cdot (h - 1) \cdot p_{AC} \cdot p_C \quad \text{A.42}$$

El punto para el cual esta relación se verifica se denomina punto gel o punto crítico e indica el avance de reacción a partir del cual se forma la primera molécula infinita en el sistema.

A.3.3 Propiedades de Post-Gel

En este punto se analizan diferentes propiedades de post-gel. En primer lugar se definen las probabilidades de ramificaciones finitas y posteriormente se analizan los parámetros que caracterizan la estructura de la red.

- Probabilidades de Ramificaciones Finitas

Para determinar las propiedades de post-gel, se deben determinar las probabilidades de ramificaciones finitas [20]. Sean $P(F_A^{\text{out}})$ y $P(F_A^{\text{in}})$ las probabilidades que un grupo A seleccionado al azar pertenezca a una rama finita cuando se mira hacia afuera o hacia adentro de dicho grupo, respectivamente. En forma similar se definen $P(F_B^{\text{out}})$, $P(F_B^{\text{in}})$, $P(F_C^{\text{out}})$ y $P(F_C^{\text{in}})$.

Aplicando la ley de probabilidades totales [24] a las ecuaciones A.21, A.22 y A.23 se tiene:

$$P(F_A^{\text{out}}) = p_{AB} \cdot P(F_B^{\text{in}}) + p_{AC} \cdot P(F_C^{\text{in}}) + 1 \cdot (1 - p_A) \quad \text{A. 43}$$

$$P(F_B^{\text{out}}) = p_B \cdot P(F_A^{\text{in}}) + 1 \cdot (1 - p_B) \quad \text{A. 44}$$

$$P(F_C^{\text{out}}) = p_C \cdot P(F_A^{\text{in}}) + 1 \cdot (1 - p_C) \quad \text{A. 45}$$

Aplicando la ley de la multiplicación para eventos independientes [24]:

$$P(F_A^{\text{in}}) = [P(F_A^{\text{out}})]^{f-1}, \quad \text{A. 46}$$

$$P(F_B^{\text{in}}) = [P(F_B^{\text{out}})]^{g-1}, \quad \text{A. 47}$$

$$P(F_C^{\text{in}}) = [P(F_C^{\text{out}})]^{h-1}, \quad \text{A. 48}$$

Combinando las seis ecuaciones anteriores resulta:

$$P(F_A^{\text{out}}) = p_{AB} [p_B \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^{f-1} + (1 - p_B)]^{g-1} + p_{AC} [p_C \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^{f-1} + (1 - p_C)]^{h-1} + (1 - p_A) \quad \text{A. 49}$$

Esta ecuación es de la forma $x = f(x)$ y en el caso más general, debe resolverse de manera numérica.

Una vez determinada la solución de la ecuación anterior, $P(F_B^{\text{out}})$, $P(F_B^{\text{in}})$, $P(F_C^{\text{out}})$ y $P(F_C^{\text{in}})$ quedan determinadas a partir de las relaciones A.43 a A.48.

- Fracciones en Masa de Material Soluble, Pendiente y Elástico

Material soluble

Para que un monómero seleccionado al azar pertenezca al material soluble todas sus ramas tienen que ser de tamaño finito. Sea W_S la fracción en masa de material soluble. Si le tomamos las probabilidades a las ecuaciones A.17 – A.20 y aplicamos la ley de probabilidades totales [24], tenemos:

$$W_S = w_A \cdot P(F_A) + w_B \cdot P(F_B) + w_C \cdot P(F_C) \quad \text{A. 50}$$

donde $P(F_A)$, $P(F_B)$ y $P(F_C)$ representan la probabilidad de que un monómero A, B o C perteneciente a una molécula seleccionada al azar sea de tamaño finito, respectivamente.

Aplicando la ley de multiplicación para eventos independientes [24], tenemos:

$$P(F_A) = [P(F_A^{\text{out}})]^f \quad \text{A. 51}$$

$$P(F_B) = [P(F_B^{\text{out}})]^g \quad \text{A. 52}$$

$$P(F_C) = [P(F_C^{\text{out}})]^h \quad \text{A. 53}$$

Entonces:

$$W_S = w_A \cdot [P(F_A^{\text{out}})]^f + w_B \cdot [P(F_B^{\text{out}})]^g + w_C \cdot [P(F_C^{\text{out}})]^h \quad \text{A. 54}$$

Material pendiente

Un monómero seleccionado al azar pertenecerá al material pendiente si solo una de sus ramas conduce al gel. La fracción en masa de material pendiente W_P puede determinarse aplicando la ley de probabilidades totales a A.17 – A.20:

$$W_P = w_A \cdot P(A_f \in \text{al material pendiente}) + w_B \cdot P(B_g \in \text{al material pendiente}) + w_C \cdot P(C_h \in \text{al material pendiente}) \quad \text{A. 55}$$

donde las probabilidades de monómeros pendientes son probabilidades binomiales [7]:

$$W_P = w_A \cdot \sum_{i=1}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{i}{f}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i + w_B \cdot \sum_{i=1}^{g-1} \binom{g}{i} \left(\frac{i}{g}\right) [P(F_B^{\text{out}})]^{g-i} [1 - P(F_B^{\text{out}})]^i + w_C \cdot \sum_{i=1}^{h-1} \binom{h}{i} \left(\frac{i}{h}\right) [P(F_C^{\text{out}})]^{h-i} [1 - P(F_C^{\text{out}})]^i \quad \text{A. 56}$$

Material elástico

Sea W_E la fracción en masa de material elástico. Un monómero seleccionado al azar pertenecerá al material elástico de la red si al menos dos de sus ramas conducen al gel; entonces:

$$W_E = w_A \cdot \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{f-i}{f}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i + w_B \cdot \sum_{i=2}^{g-1} \binom{g}{i} \left(\frac{g-i}{g}\right) [P(F_B^{\text{out}})]^{g-i} [1 - P(F_B^{\text{out}})]^i + w_C \cdot \sum_{i=2}^{h-1} \binom{h}{i} \left(\frac{h-i}{h}\right) [P(F_C^{\text{out}})]^{h-i} [1 - P(F_C^{\text{out}})]^i \quad \text{A. 57}$$

De las ecuaciones A.54 – A.57 es fácil verificar $W_S + W_P + W_E = 1$.

- Parámetros de Red Relacionados a Teorías de la Elasticidad

En el análisis anterior fueron calculadas diferentes cantidades que caracterizan la estructura pre-gel y post-gel. Mediante este modelo también pueden calcularse parámetros relacionados a diferentes teorías de elasticidad de las gomas; por ejemplo, pueden determinarse los parámetros más relevantes de las teorías clásicas. Ambas teorías consideran a la red como un ensamble de cadenas Gaussianas sin tener en cuenta efectos de volumen excluido. Para la teoría afín, donde se considera que los extremos de cada cadena Gaussiana se desplazan de manera afín con la deformación macroscópica, el módulo elástico está dado por^[25-26]:

$$G = \nu RT \quad \text{A. 58}$$

donde ν es la densidad de cadenas elásticamente activas, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Por otro lado, en la teoría fantasma se considera que cada extremo de cadena Gaussiana puede fluctuar libremente alrededor de su posición de equilibrio. En esta teoría la posición de equilibrio es la que se desplaza de manera afín con la deformación macroscópica y el módulo de equilibrio queda expresado como [25]:

$$G = (\nu - \mu)RT \quad \text{A. 59}$$

donde μ es la densidad de entrecruzamientos efectivos.

En realidad, los puntos de entrecruzamiento fluctúan alrededor de sus posiciones de equilibrio, pero con movimiento restringido por las interacciones topológicas con otras cadenas, razón por la que se obtiene un comportamiento intermedio entre ambas teorías

$$G = (\nu - \hat{h}\mu)RT \quad \text{A. 60}$$

donde \hat{h} es un parámetro empírico que toma valores entre 0 y 1 [26].

Una contribución adicional al módulo de equilibrio de la red es constituida por los entrelazamientos atrapados. Cuando polímeros lineales de muy alta masa molecular se ensayan mecánicamente, alcanzan un valor constante de módulo en un amplio rango de tiempos o frecuencias [5,26]. Este módulo constante está asociado a la red temporaria formada por los entrelazamientos que no alcanzan a relajarse en los tiempos que se realizan las mediciones experimentales. Durante el proceso de

formación de la goma, algunos de los entrelazamientos quedan atrapados y se comportan de manera semejante a un entrecruzamiento efectivo, contribuyendo de esta manera al módulo de equilibrio de la red [26]. Como los entrelazamientos coexisten con los entrecruzamientos permanentes, es razonable asumir que entrecruzamientos y entrelazamientos contribuyen de manera aditiva al módulo [27-29]; entonces:

$$G = (\nu - \hat{h}\mu)RT + G_e T_e \quad \text{A.61}$$

donde G_e es el módulo asociado a entrelazamientos y T_e es un factor relacionado a la fracción de entrelazamientos atrapados. Tanto resultados experimentales como cálculos teóricos muestran que G_e es aproximadamente $0.8 \cdot G_e^0$, donde G_e^0 es el módulo de plateau del material [17,29].

Las cantidades ν , μ , T_e , y M_e pueden determinarse con el método recursivo [23]. Para que un grupo A_f sea un entrecruzamiento efectivo de la red, al menos tres de sus ramas deben ser infinitas (conectadas al gel). La probabilidad que una rama de un monómero A_f sea infinita es $1 - P(W_A^{\text{out}})$. En forma similar, $1 - P(W_B^{\text{out}})$ y $1 - P(W_C^{\text{out}})$ representan la probabilidad que una rama de un grupo B_g o C_h sea infinita, respectivamente.

Como la concentración de entrecruzamientos efectivos μ está dada por la concentración de entrecruzamiento de grado tres o más se tiene [23]:

$$\begin{aligned} \mu = & \frac{w_A}{M_A} \cdot \sum_{i=3}^f \binom{f}{i} [P(W_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(W_A^{\text{out}})]^i + \\ & \frac{w_B}{M_B} \cdot \sum_{i=3}^g \binom{g}{i} [P(W_B^{\text{out}})]^{g-i} [1 - P(W_B^{\text{out}})]^i + \\ & \frac{w_C}{M_C} \cdot \sum_{i=3}^h \binom{h}{i} [P(W_C^{\text{out}})]^{h-i} [1 - P(W_C^{\text{out}})]^i \end{aligned} \quad \text{A.62}$$

Cada cadena elásticamente activa debe terminar en un entrecruzamiento efectivo. Entonces, la concentración de cadenas elásticamente activas ν está dada por:

$$\begin{aligned}
& \frac{w_A}{M_A} \cdot \sum_{i=3}^f \binom{f}{i} \left(\frac{i}{2}\right) [P(W_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(W_A^{\text{out}})]^i + \\
\nu = & \frac{w_B}{M_B} \cdot \sum_{i=3}^g \binom{g}{i} \left(\frac{i}{2}\right) [P(W_B^{\text{out}})]^{g-i} [1 - P(W_B^{\text{out}})]^i + \\
& \frac{w_C}{M_C} \cdot \sum_{i=3}^h \binom{h}{i} \left(\frac{i}{2}\right) [P(W_C^{\text{out}})]^{h-i} [1 - P(W_C^{\text{out}})]^i
\end{aligned} \tag{A.63}$$

Para calcular el módulo elástico con el método de entrecruzamientos atrapados (ecuación A.61) es necesario determinar el factor T_e . Una forma de evaluar esta cantidad es considerar la interacción de entrelazamientos como una interacción geométrica de pares de cadenas o como un par de cadenas entrelazadas [30]. Desde ambas perspectivas, un entrelazamiento es efectivo solo si sus cuatro extremos conducen a la red infinita. Como la funcionalidad del entrelazamiento efectivo es 4, se tiene:

$$T_e = \left\{ w_A [1 - P(F_A^{\text{sal}})]^2 + w_B [1 - P(F_B^{\text{sal}})]^2 + w_C [1 - P(F_C^{\text{sal}})]^2 \right\}^2 \tag{A.64}$$

Con este modelo además es posible calcular la masa molecular promedio en número entre entrecruzamientos efectivos, es decir, la masa molecular promedio en número de una cadena elásticamente activa, M_{ENT} . Esta cantidad está dada por el cociente entre la masa de polímero elásticamente activo y el número de cadenas elásticamente activas [23]:

$$\begin{aligned}
& \frac{w_A}{\nu} \cdot \sum_{i=2}^f \binom{f}{i} [P(W_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(W_A^{\text{out}})]^i + \\
M_{\text{ENT}} = & \frac{w_B}{\nu} \cdot \sum_{i=2}^g \binom{g}{i} [P(W_B^{\text{out}})]^{g-i} [1 - P(W_B^{\text{out}})]^i + \\
& \frac{w_C}{\nu} \cdot \sum_{i=2}^h \binom{h}{i} [P(W_C^{\text{out}})]^{h-i} [1 - P(W_C^{\text{out}})]^i
\end{aligned} \tag{A.65}$$

A.3.4 Pasos Particulares de Polimerización Ramificada por Pasos

Con el objetivo de investigar la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento se sintetizaron redes modelo de PDMS sin defectos y con cadenas pendientes o cadenas sueltas incluidas con funcionalidad variable. Los sistemas de reacción estudiados experimentalmente en este trabajo de grado pueden ser descritos como casos de copolimerización o terpolimerización, según sea el caso. A

continuación se desarrollan los casos particulares utilizados a lo largo de esta investigación.

- Copolimerización $A_f + B_2$ y Terpolimerización $A_f + A_k + B_2$

Este caso se aplica para redes modelo de PDMS sin defectos y con cadenas sueltas, dado que estas últimas no contribuyen en el material elástico ni pendiente de la red. Para las redes sintetizadas con mezclas de entrecruzantes es necesario tener en cuenta que no existe reacción química entre los mismo, solo existe reacción entre el polímero (B) y los entrecruzantes (A), donde la funcionalidad de los entrecruzantes es $f = 4,00$ y $k = 3,00$ o $8,00$. En estos casos se introduce la probabilidad de que un grupo A reaccionante pertenezca a A_f (w) o pertenezca a A_k ($1 - w$).

$$w = \frac{f[A_f]_0}{f[A_f]_0 + k[A_k]_0} \quad \text{A. 66}$$

En los casos en los que la mezcla reactiva está compuesta por entrecruzantes puros ($A_f + B_2$), f toma el valor entero respectivo a la funcionalidad del entrecruzante utilizado y w equivale a la unidad, por lo tanto, todos los términos que incluyen el entrecruzante A_k son iguales a cero y desaparecen de las expresiones que se presentan a continuación. El imbalance estequiométrico y las fracciones de cada uno de los componentes que conforman la red en estos casos se describen como:

$$r = \frac{f[A_f]_0 + k[A_k]_0}{2[B_2]_0} \quad \text{A. 67}$$

$$W_{A_f} = \frac{Mn_{A_f}}{Mn_{A_f} + \frac{f}{2wr} Mn_{B_2} + \frac{f(1-w)}{k} \frac{Mn_{A_k}}{w}} \quad \text{A. 68}$$

$$W_{A_k} = \frac{Mn_{A_k}}{Mn_{A_k} + \frac{k}{2(1-w)r} Mn_{B_2} + \frac{k}{f} \frac{w}{(1-w)} Mn_{A_f}} \quad \text{A. 69}$$

$$W_{B_2} = \frac{Mn_{B_2}}{Mn_{B_2} + \frac{2wr}{f} Mn_{A_f} + \frac{2(1-w)r}{k} Mn_{A_k}} \quad \text{A. 70}$$

Para determinar las probabilidades de ramificaciones finitas se reemplazaron los datos del sistema en las ecuaciones A.43 a A.48, combinándolas se tiene:

$$P(F_A^{\text{in}}) = wP(F_A^{\text{out}})^{f-1} + (1-w)P(F_A^{\text{out}})^{k-1} \quad \text{A. 71}$$

$$P(F_A^{\text{out}}) = (1 - p) + pP(F_B^{\text{in}}) \quad \text{A. 72}$$

$$P(F_B^{\text{in}}) = P(F_B^{\text{out}}) \quad \text{A. 73}$$

$$P(F_B^{\text{out}}) = (1 - rp) + rpP(F_A^{\text{in}}) \quad \text{A. 74}$$

$$P(F_A^{\text{out}}) = (1 - rp^2) + rp^2wP(F_A^{\text{out}})^{f-1} + rp^2(1 - w)P(F_A^{\text{out}})^{k-1} \quad \text{A. 75}$$

Resolviendo numéricamente la ecuación A.75 para cada f y k se determinaron las probabilidades de ramificaciones finitas determinar necesarias para calcular las propiedades de post-gel. Se utilizaron las ecuaciones A.54, A.56 y A.57 para obtener las expresiones para las fracciones de cadenas elásticamente activas, cadenas pendientes y material soluble. En este caso particular se resumen en:

$$W_E = W_{A_f} \left[(1 - P(F_A^{\text{out}})^f) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{i}{f}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right] \quad \text{A. 76}$$

$$+ W_{A_k} \left[(1 - P(F_A^{\text{out}})^k) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{i}{k}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{k-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right]$$

$$+ W_{B_2} (1 - P(F_B^{\text{out}}))^2$$

$$W_p = W_{A_f} \left[fP(F_A^{\text{out}})^{f-1} (1 - P(F_A^{\text{out}})) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{f-i}{f}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right] \quad \text{A. 77}$$

$$+ W_{A_k} \left[kP(F_A^{\text{out}})^{k-1} (1 - P(F_A^{\text{out}})) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{k-i}{k}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{k-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right]$$

$$+ 2W_{B_2} P(F_B^{\text{out}}) (1 - P(F_B^{\text{out}}))$$

$$W_s = W_{A_f} P(F_A^{\text{out}})^f + W_{A_k} P(F_A^{\text{out}})^k + W_{B_2} P(F_B^{\text{out}})^2 \quad \text{A. 78}$$

- Terpolimerización $A_f + B_2 + B_1$ y $A_f + A_k + B_2 + B_1$

Este caso se aplica para redes modelo de PDMS sin defectos y con cadenas sueltas, dado que estas últimas no contribuyen en el material elástico ni pendiente de la red. Para los entrecruzantes se mantienen las observaciones realizadas en el caso anterior dado que los grupos A no reaccionan entre sí, igualmente se tiene que $f = 4,00$ y $k = 3,00$ o $8,00$. De igual manera, en estos casos se introduce la probabilidad de que un grupo A reaccionante pertenezca a A_f (w) o pertenezca a A_k ($1 - w$), definidos en la ecuación A. 66.

Por otro lado, también es importante tener en cuenta que las cadenas de polímero no reaccionan entre sí, y que en las reacciones solo participan cadenas difuncionales, B_2 , las cuales tienen una probabilidad v de pertenecer a la red y monofuncionales, B_1 , quienes presentan una probabilidad $1 - v$ de pertenecer a la red.

$$v = \frac{2[B_2]_0}{2[B_2]_0 + [B_1]_0} \quad \text{A. 79}$$

En los casos en los que la mezcla reactiva está compuesta por entrecruzantes puros ($A_f + B_2$), f toma el valor entero respectivo a la funcionalidad del entrecruzante utilizado y w equivale a la unidad, por lo tanto, todos los términos que incluyen el entrecruzante A_k son iguales a cero y desaparecen de las expresiones que se presentan a continuación. El imbalance estequiométrico y las fracciones de cada uno de los componentes que conforman la red en estos casos se describen como:

$$r = \frac{f[A_f]_0 + k[A_k]_0}{2[B_2]_0 + [B_1]_0} \quad \text{A. 80}$$

$$W_{A_f} = \frac{Mn_{A_f}}{Mn_{A_f} + \frac{fv}{2wr} Mn_{B_2} + \frac{f(1-w)}{k} Mn_{A_k} + \frac{f(1-v)}{wr} Mn_{B_1}} \quad \text{A. 81}$$

$$W_{A_k} = \frac{Mn_{A_k}}{Mn_{A_k} + \frac{kv}{2(1-w)r} Mn_{B_2} + \frac{k}{f} \frac{w}{(1-w)} Mn_{A_f} + \frac{k(1-v)}{(1-w)r} Mn_{B_1}} \quad \text{A. 82}$$

$$W_{B_2} = \frac{Mn_{B_2}}{Mn_{B_2} + \frac{2wr}{fv} Mn_{A_f} + \frac{2(1-w)r}{kv} Mn_{A_k} + \frac{2(1-v)}{v} Mn_{B_1}} \quad \text{A. 83}$$

$$W_{B_1} = \frac{Mn_{B_1}}{Mn_{B_1} + \frac{2wr}{f(1-v)} Mn_{A_f} + \frac{2(1-w)r}{k(1-v)} Mn_{A_k} + \frac{v}{2(1-v)} Mn_{B_2}} \quad \text{A. 84}$$

Para determinar las probabilidades de ramificaciones finitas se reemplazaron los datos del sistema en las ecuaciones A.43 a A.48, combinándolas se tiene:

$$P(F_A^{\text{in}}) = wP(F_A^{\text{out}})^{f-1} + (1-w)P(F_A^{\text{out}})^{k-1} \quad \text{A. 85}$$

$$P(F_A^{\text{out}}) = (1-p) + pP(F_B^{\text{in}}) \quad \text{A. 86}$$

$$P(F_B^{\text{in}}) = vP(F_B^{\text{out}}) \quad \text{A. 87}$$

$$P(F_B^{\text{out}}) = (1-rp) + rpP(F_A^{\text{in}}) \quad \text{A. 88}$$

$$P(F_A^{\text{out}}) = (1-rp^2v) + rp^2vP(F_A^{\text{out}})^{f-1} + rp^2v(1-w)P(F_A^{\text{out}})^{k-1} \quad \text{A. 89}$$

Resolviendo numéricamente la ecuación A.89 para cada f y k se determinaron las probabilidades de ramificaciones finitas determinar necesarias para calcular las propiedades de post-gel. Se utilizaron las ecuaciones A.54, A.56 y A.57 para obtener las expresiones para las fracciones de cadenas elásticamente activas, cadenas pendientes y material soluble. En este caso particular se resumen en:

$$\begin{aligned}
W_E = W_{A_f} & \left[(1 - P(F_A^{\text{out}})^f) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{i}{f}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right] \\
& + W_{A_k} \left[(1 - P(F_A^{\text{out}})^k) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{i}{k}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{k-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right] \\
& + W_{B_2} (1 - P(F_B^{\text{out}}))^2
\end{aligned} \tag{A.90}$$

$$\begin{aligned}
W_p = W_{A_f} & \left[f P(F_A^{\text{out}})^{f-1} (1 - P(F_A^{\text{out}})) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{f-i}{f}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{f-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right] \\
& + W_{A_k} \left[k P(F_A^{\text{out}})^{k-1} (1 - P(F_A^{\text{out}})) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{k-i}{k}\right) [P(F_A^{\text{out}})]^{k-i} [1 - P(F_A^{\text{out}})]^i \right] \\
& + 2W_{B_2} P(F_B^{\text{out}}) (1 - P(F_B^{\text{out}})) + W_{B_1} (1 - P(F_B^{\text{out}}))
\end{aligned} \tag{A.91}$$

$$W_s = W_{A_f} P(F_A^{\text{out}})^f + W_{A_k} P(F_A^{\text{out}})^k + W_{B_2} P(F_B^{\text{out}})^2 + W_{B_1} P(F_B^{\text{out}}) \tag{A.92}$$

A.4 NOMENCLATURA

a_T		Factor de corrimiento en frecuencias (Reología)
$ A $		Módulo complejo
A_f		Monómero con grupo reactivo A y funcionalidad f
A_k		Monómero con grupo reactivo A y funcionalidad k
b_T		Factor de corrimiento en módulos (Reología)
B_1		Monómero con grupo reactivo B y funcionalidad 1
B_2		Monómero con grupo reactivo B y funcionalidad 2
B_g		Monómero con grupo reactivo B y funcionalidad g
C_h		Monómero con grupo reactivo C y funcionalidad h
C_2^0 y C_1^0	[- y K]	Constantes de la ecuación de WLF (Reología)
E_a	[J/mol]	Energía de activación para el flujo (Reología)
$E(W)$	[Da]	Esperanza en peso total
$E(W_A)$	[Da]	Esperanza en peso total de partida de un monómero A_f al azar
$E(W_B)$	[Da]	Esperanza en peso total de partida de un monómero B_g al azar
$E(W_C)$	[Da]	Esperanza en peso total de partida de un monómero C_h al azar
$E(W_A^{\text{en}})$	[Da]	Esperanza en peso total entrando en un grupo A
$E(W_A^{\text{sal}})$	[Da]	Esperanza en peso total saliendo en un grupo A
$E(W_B^{\text{en}})$	[Da]	Esperanza en peso total entrando en un grupo B
$E(W_B^{\text{sal}})$	[Da]	Esperanza en peso total saliendo en un grupo B
$E(W_C^{\text{en}})$	[Da]	Esperanza en peso total entrando en un grupo C
$E(W_C^{\text{sal}})$	[Da]	Esperanza en peso total saliendo en un grupo C

f		Funcionalidad del polímero o del agente entrecruzante A_f
G	[Pa]	Módulo de equilibrio de la red
G_e	[Pa]	Contribución al módulo de equilibrio debido a los entrelazamientos
G_e^0	[Pa]	Módulo de plateau del material
G'	[Pa]	Módulo de almacenamiento o elástico
G''	[Pa]	Módulo de pérdida o viscoso
\hat{h}		Parámetro empírico de Graessley
k		Funcionalidad del agente entrecruzante A_k
M_A	[Da]	Peso molecular promedio en peso del monómero A_f
M_B	[Da]	Peso molecular promedio en peso del monómero B_g
M_C	[Da]	Peso molecular promedio en peso del monómero C_h
M_{ENT}	[Da]	Peso molecular promedio en número de una cadena elásticamente activa
M_w	[Da]	Peso molecular promedio en peso
n_A	[mol/mol]	Fracción en número inicial del grupo reactivo A
n_B	[mol/mol]	Fracción en número inicial del grupo reactivo B
n_C	[mol/mol]	Fracción en número inicial del grupo reactivo C
p		Avance de reacción final
p_A		Avance de reacción de los grupos A
p_{AB}		Probabilidad que un grupo ha seleccionado al azar haya reaccionado un grupo B
p_{AC}		Probabilidad que un grupo ha seleccionado al azar haya reaccionado un grupo C
p_B		Avance de reacción de los grupos B
p_C		Avance de reacción de los grupos C
PDMS		Polidimetilsiloxano

$P(F_A)$		Probabilidad de que un monómero A_f perteneciente a una molécula seleccionada al azar sea de tamaño finito
$P(F_B)$		Probabilidad de que un monómero B_g perteneciente a una molécula seleccionada al azar sea de tamaño finito
$P(F_C)$		Probabilidad de que un monómero C_h perteneciente a una molécula seleccionada al azar sea de tamaño finito
$P(F_A^{en})$		Probabilidad que entrando en un grupo A se llegue a un extremo finito
$P(F_A^{sal})$		Probabilidad que saliendo en un grupo A se llegue a un extremo finito
$P(F_B^{en})$		Probabilidad que entrando en un grupo B se llegue a un extremo finito
$P(F_B^{sal})$		Probabilidad que saliendo en un grupo B se llegue a un extremo finito
$P(F_C^{en})$		Probabilidad que entrando en un grupo C se llegue a un extremo finito
$P(F_C^{sal})$		Probabilidad que saliendo en un grupo C se llegue a un extremo finito
r		Imbalance estequiométrico
R	[J/mol·K]	Constante universal de los gases
R_1 y R_2		Grupos sustituyentes unidos al átomo de "Si"
T	[K]	Temperatura absoluta
T_e		Factor de entrelazamientos atrapados
v		Probabilidad que los grupos B reaccionante pertenezca a B_2
V_1	[m ³ /mol]	Volumen molar del solvente
w		Probabilidad que los grupos A reaccionante pertenezca a A_f
W_A	[Da]	Variable aleatoria que representa la masa unida a un monómero raíz A_f
W_B	[Da]	Variable aleatoria que representa la masa unida a un monómero raíz B_g
W_C	[Da]	Variable aleatoria que representa la masa unida a un monómero raíz C_h
W_E	[g/g]	Fracción en peso de material elástico
W_P	[g/g]	Fracción en peso de material pendiente

W_S	[g/g]	Fracción en peso de material soluble
WLF		Ecuación de Williams, Landel y Ferry
w_A	[g/g]	Fracción en peso del monómero A_f
w_B	[g/g]	Fracción en peso del monómero B_g
w_C	[g/g]	Fracción en peso del monómero C_h
γ		Deformación de corte (Reología)
$\dot{\gamma}$	[s ⁻¹]	Velocidad de deformación de corte (Reología)
δ	[rad]	Angulo de fase entre la tensión y la deformación (Reología)
η	[Pa·s]	Viscosidad dinámica
μ	[mol/m ³]	Densidad de puntos de entrecruzamiento efectivos
ν	[mol/m ³]	Densidad de cadenas elásticamente activas
ρ	[Kg/m ³]	Densidad de flujo (Reología)
σ	[Pa]	Tensión de corte (Reología)
ν_{2m}	[V/V]	Fracción en volumen de polímero en la red hinchada
ϕ_i		Representación de algún parámetro externo (Reología)
χ_1		Parámetro de interacción polímero-solvente
ω	[rad/s]	Frecuencia de oscilación en ensayos de corte dinámico (Reología)

A.5 REFERENCIAS

1. Anderson, R.; Larson, G. L.; Smith, C. *Silicon Compounds: Register and Review*, 5th ed.; Anderson, R.; Larson, G. L.; Smith, C. Eds.; Hüls America, Inc.: New Jersey, **1991**.
2. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, **1953**.
3. Villar, M. A. *Tesis Doctoral*. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 1991.
4. Gupta, R. K. *Polymer and Composite Rheology*, 2nd ed.; Hudgin, D.E., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, **2000**.
5. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1980**.
6. Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701.
7. Villar, M. A.; Vallés, E. M.; *Macromolecules* **1996**, 29, 4081.
8. Brinker, C.J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press, Inc.: San Diego, **1990**.
9. Stepto, R. *Polymer Networks: Principles of their Formation, Structure and Properties*, 1st ed.; Stepto R. Ed.; Chapman & Hall: Bristol, **1997**.
10. Stauffer, D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1976**, 1172, 1354.
11. Stauffer, D.; Coniglio, A.; Adam, M. *Adv. Polym. Sci.* **1982**, 44, 103.
12. Flory, P. J. *Polym. J.* **1985**, 1, 1.
13. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083.
14. Stockmayer, W. H. *J. Polym. Sci.* **1952**, 9, 69.
15. Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 45.
16. Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 125.
17. Vallés, E.M.; Macosko, C.W. *Macromolecules* **1979**, 12, 673.
18. Meakin, P. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1988**, 39, 237.
19. Gordon, M. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1962**, 268, 240.
20. Miller, D.R.; Macosko, C.W. *Macromolecules* **1976**, 9, 206.
21. Miller, D.R.; Vallés, E.M.; Macosko, C.W. *Polym. Eng. Sci.* **1979**, 19, 272.
22. Bibbó, M. A.; Vallés, E. M. *Macromolecules* **1982**, 15, 1293.

23. Miller, D. R.; Sarmoria, C. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, 38-4, 535.
24. Ross, S. *Introduction to Probability Models*, Jhon Wiley & Sons, Inc.: New York, **1968**.
25. Heinrich, G.; Straube, E.; Helmis, G. *Adv. In Polym. Sci.* **1988**, 85, 33.
26. Grassley, W. W. *Macromolecules* **1975**, 8, 186.
27. Bueche, A. M. *J. Polym. Sci.* **1956**, 19, 297.
28. Mullins, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, 2, 1.
29. Tsenoglou, C. *Macromolecules* **1989**, 22, 284.
30. Langley, N. R. *Macromolecules* **1968**, 1, 348.