

INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS, ENTRELAZAMIENTOS Y  
PARÁMETROS ESTRUCTURALES EN LAS PROPIEDADES  
VISCOELÁSTICAS DE REDES POLIMÉRICAS MODELO.

por

**Lic. Florencia Campise**

**Director: Dr. Gustavo A. Monti**

Esta tesis es presentada como requisito  
para optar por el grado de Doctora en Física



Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación

Universidad Nacional de Córdoba

Argentina



El estudio *Influencia de los defectos, entrelazamientos y parámetros estructurales en las propiedades viscoelásticas de redes poliméricas modelo* por Florencia Campise, se distribuye  
bajo

**Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 2.5 Argentina.**



# Agradecimientos

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a las posibilidades únicas de formación y educación pública, gratuita y de calidad que he tenido gracias al esfuerzo ciudadano, representados en la UNC, en la FaMAF, y en la beca otorgada por el CONICET.

Gracias a mi director Gustavo Monti, por ayudarme a fomentar la autonomía, confianza y el trabajo de calidad. A Rodolfo Acosta y al grupo del Lanais por enseñarme y compartir sus conocimientos del laboratorio y formas de trabajo. En particular a Raque, Yami, Leo, Lichi y Nacho por escucharme y aconsejarme.

Un agradecimiento profundo a Daniel Vega por tener la paciencia para explicarme todas las dudas que tenía siempre que lo necesité, que sin tener responsabilidad sobre mi doctorado ha sido un guía para mí en este proceso. Y gracias al grupo del Plapiqui, Marcelo Villar, Enrique Vallés y Carolina Agudelo por el trabajo realizado en conjunto.

*...buscar y saber reconocer quién y qué, en medio del infierno, no es infierno, y hacer que dure, y dejarle espacio.*

*Italo Calvino (Las Ciudades Invisibles)*

*...imágenes de ciudades felices que cobran forma y se desvanecen continuamente, escondidas en las ciudades infelices...*

*Italo Calvino (1983)*

Por regalarme tantas ciudades felices durante estos años hermosos que me convirtieron en quien soy, a mis viejis Claudia y Leonardo, y a mis hermanxs Agustín y Martina: Gracias! A toda mi familia toda!

Porque me enseñaron a destruir viejas ciudades y construir nuevas siempre juntas y compañeras, a Mili, Pili, Flora, Geor, Mora, Juja, Magda, Tali, Roci, Pau y las hermostras danzarinas: armarlas hermanas!

Por todos los mates y compartires oficinezcós, famafeños, porroneros y serranos (o intentos de serranos), a Nacho, Elo, Mili, Nico, Andrés, Eze, Pablo, Lichi y Raque: Gracias! Por las ciudades y la memoria y los fernetces, gracias Leo, Car y Javi!

Por las charlas largas, vueltas en colectivo de madrugada al barrio, los compartires hermanados, gracias Topati!

Por los aires que renuevan las energías, las locuras andantes y las presencias presentes presentes, a las Saladas que me abrieron las puertas de esa ciudad ya poblada, llena de delirios, y me dieron a elegir un lugarcito en el que me encontrara: gracias!!! Por los compartires porronezcós, Gabi, Sofi, Lauri, gracias hermanas!

Porque aprendimos a construirnos, compartirnos, sernos, abrazarnos, acurrucarnos, acompañarnos, aproximarnos, amarnos, hablarnos, callarnos, aglutinarnos, bordearnos, confundir-

nos, enlazarnos, amalgamarnos,...sin dejar de ser cada quien, gracias Pablo!

Y a Calvino y De La Vega por las palabras claras que les usé...

# Resumen

Entre los polímeros, los elastómeros entrecruzados conforman uno de los grupos más importantes debido a sus diversas características conferidas por la unión de largas cadenas de polímero que forman una red tridimensional: poseen mejor estabilidad térmica, son insolubles, resisten grandes deformaciones reversibles, y tienen una limitada capacidad de hinchamiento por solventes. La estructura de las redes poliméricas está caracterizada por la densidad de puntos de entrecruzamiento, la fracción en volumen del material elásticamente activo, los defectos topológicos, y los efectos de entrelazamiento. En particular, la estructura y la respuesta viscoelástica de las redes poliméricas entrecruzadas son altamente sensibles a la presencia de defectos estructurales. Estas no idealidades, que se producen inevitablemente durante las reacciones de entrecruzamiento, bajan la densidad de puntos de entrecruzamiento, y por lo tanto reducen la respuesta elástica, incrementan el hinchamiento por solventes y controlan la dinámica disipativa de los elastómeros.

A pesar de décadas de avance en diseño de redes poliméricas, la incapacidad de calcular cuantitativamente los efectos de los defectos y demás parámetros estructurales de las redes en la elasticidad y relajación de las mismas, imposibilita la predicción de la respuesta macroscópica y la validación de los diferentes modelos teóricos propuestos entorno a esta problemática. En esta tesis se implementaron diferentes métodos de RMN de protones para estudiar la relación entre la estructura de redes poliméricas y sus propiedades macroscópicas. Además, modelos de campo medio basados en la arquitectura de las redes y diferentes modelos teóricos de dinámica de polímeros se utilizaron para analizar la respuesta de las redes en equilibrio. Se trabajó con redes poliméricas modelo de PDMS proporcionadas por el grupo dirigido por el Dr. Enrique Vallés en la Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET). Mediante el método de síntesis que utilizan es posible controlar el grado de funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento, la distancia entre entrecruzantes adyacentes, así como

también la estructura de defectos agregados intencionalmente.

En particular, en este trabajo se demostró que la dinámica lenta de defectos (cadenas pendientes y cadenas libres, equivalentemente la dinámica de restricciones topológicas) en estas redes puede ser directamente monitoreada a partir de experimentos de relajación transversal de protones de RMN. El contenido aparente de defectos dependiente de la temperatura y su contribución a la elasticidad fueron descritos combinando distintos modelos de dinámica de polímeros (modelo del tubo, reptación y retracción de brazos) al menos en la escala temporal explorada por los experimentos de RMN. En el caso de redes con cadenas libres adicionales, la relajación de restricciones de este tipo de defectos queda garantizada a temperaturas suficientemente altas, esto permite cuantificar de manera precisa el contenido de cadenas pendientes, elásticas y libres presentes en las redes mediante RMN.

Por otro lado, dos de los modelos más utilizados para describir la respuesta elástica de las redes poliméricas son los modelos afín propuesto por Flory y colaboradores y fantasma por James y Guth, este último presenta una fuerte dependencia con la funcionalidad de las redes. Ambos modelos, presentan discrepancias cuantitativas con resultados experimentales de elasticidad de las redes reales al no considerar los entrelazamientos atrapados, y la presencia de defectos. En esta tesis, se realizaron experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples de RMN de protones en redes modelo, con diferentes funcionalidades promedio y contenidos controlados de defectos, con el fin de evaluar los modelos teóricos de elasticidad e introducir la contribución de defectos y entrelazamientos a dichas teorías. Se determinó que la dependencia con la funcionalidad de la elasticidad de redes sin defectos está bien descrita por el modelo fantasma, y que la contribución a la elasticidad debido a entrelazamientos atrapados puede ser del orden de la contribución del material elásticamente activo y que dicha contribución es independiente de la topología de la red. Además, se pudo incorporar el efecto de dilución de los defectos relajados presentes en las redes que afecta su elasticidad.



# Índice general

<b>1. Objetivos y motivación</b>	<b>1</b>
<b>2. Teorías moleculares y RMN aplicada al estudio de polímeros</b>	<b>9</b>
2.1. Viscoelasticidad de redes poliméricas . . . . .	10
2.1.1. Conformación estadística de las cadenas. . . . .	13
2.1.2. Elasticidad de redes poliméricas . . . . .	15
2.1.2.1. Modelo Affine . . . . .	15
2.1.2.2. Modelo Phantom . . . . .	18
2.2. RMN aplicada al estudio de polímeros . . . . .	19
2.2.1. Principios básicos de resonancia magnética nuclear del estado sólido .	20
2.2.2. Formalismo de la matriz densidad . . . . .	22
2.2.2.1. Operador densidad . . . . .	22
2.2.3. Transferencia de coherencias . . . . .	25
2.2.3.1. Ecuación de Liouville -Von Neumann . . . . .	25
2.2.4. El sistema rotante . . . . .	26
2.2.4.1. Aplicación de pulsos . . . . .	27
2.2.5. Medición de la señal de RMN . . . . .	28
2.2.6. Tiempos de relajación . . . . .	28
2.2.6.1. Tiempo de relajación espín-red $T_1$ . . . . .	29
2.2.6.2. Tiempo de relajación espín-espín $T_2$ . . . . .	30
2.2.7. Interacciones que involucran espines nucleares . . . . .	31
2.2.8. Interacción dipolar . . . . .	32
2.2.8.1. Rescaleo del acoplamiento dipolar por movimientos en polí- meros . . . . .	33

2.3. Defectos en redes poliméricas . . . . .	36
2.3.1. Cadenas libres . . . . .	40
2.3.1.1. Dinámica de Rouse . . . . .	41
2.3.1.2. Reptación . . . . .	43
2.3.1.3. Limitaciones del modelo de reptación y subsecuentes modificaciones. . . . .	45
2.3.2. Cadenas pendientes . . . . .	47
<b>3. Muestras</b>	<b>50</b>
3.1. Polidimetilsiloxano (PDMS) . . . . .	51
3.2. Síntesis de redes poliméricas modelo de PDMS . . . . .	54
3.2.1. Redes preparadas con diferentes agregados de cadenas lineales libres.	54
3.2.2. Redes preparadas con bajas concentraciones de cadenas lineales pendientes de diferente peso molecular. . . . .	56
3.2.3. Redes con funcionalidad variable . . . . .	56
3.2.3.1. Redes con defectos pendientes agregados . . . . .	58
<b>4. Experimental</b>	<b>60</b>
4.1. Equipo . . . . .	60
4.2. Calibración de pulsos . . . . .	61
4.3. Tiempo de repetición . . . . .	62
4.4. Control de temperatura . . . . .	63
4.4.1. Calibración de la temperatura de la muestra . . . . .	63
4.5. Condiciones experimentales . . . . .	64
4.6. Experimentos de Relajación Transversal en RMN . . . . .	64
4.6.1. Eco de Hahn . . . . .	65
4.6.2. Secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) . . . . .	66
4.6.3. Medición de CPMG con ciclado MLEV-4 . . . . .	67
4.6.4. Análisis de la relajación de la magnetización transversal . . . . .	70
4.6.4.1. Decaimiento de la magnetización transversal . . . . .	71
4.6.4.2. Influencia de defectos relajados: extremos libres de cadenas pendientes y libres . . . . .	72

4.7. Experimento de Coherencias Cuánticas Múltiples . . . . .	73
4.7.1. Sustracción de contribución de defectos . . . . .	77
4.7.2. Obtención de la constante de acoplamiento dipolar residual $D_{res}$ . . . . .	78
4.7.3. Medición de Coherencias Cuánticas Múltiples . . . . .	79
<b>5. Relajación Dinámica en redes modelo de PDMS</b>	<b>80</b>
5.1. Introducción . . . . .	81
5.2. Contribución transitoria de defectos a la elasticidad . . . . .	82
5.2.1. Aplicación del Principio Tiempo-Temperatura . . . . .	84
5.3. Resultados: 1. Cadenas Lineales Libres. . . . .	86
5.3.1. Arquitectura de constituyentes no elásticos . . . . .	87
5.3.2. Descripción de $\omega_e$ obtenida mediante RMN . . . . .	93
5.3.3. Avance de reacción obtenido mediante RMN. . . . .	97
5.3.4. Conclusiones . . . . .	99
5.4. Resultados: 2. Cadenas lineales pendientes . . . . .	100
5.4.1. Arquitectura de constituyentes no elásticos . . . . .	101
5.4.2. Descripción de $\omega_e$ obtenida mediante RMN . . . . .	104
5.4.3. Conclusiones . . . . .	110
<b>6. Estudio de los modelos de elasticidad de redes, y la contribución de entrelazamientos en redes modelo de PDMS</b>	<b>113</b>
6.1. Introducción . . . . .	114
6.2. Resultados obtenidos . . . . .	122
6.2.1. Redes "perfectas": sin defectos agregados . . . . .	123
6.2.1.1. Ancho de distribución de $D_{res}$ e inhomogeneidad de las redes. . . . .	130
6.2.2. Redes con adición controlada de defectos . . . . .	130
6.3. Conclusiones . . . . .	136
<b>7. Conclusiones Generales</b>	<b>139</b>
<b>8. Trabajos publicados durante el desarrollo de esta tesis</b>	<b>143</b>
<b>A. Apéndice</b>	<b>144</b>

A.1. Propiedades estadísticas de redes poliméricas: Método Recursivo. . . . .	144
A.1.1. Sistemas $\mathbf{A}_f + \mathbf{A}_k + \mathbf{B}_2$ . . . . .	145
A.1.2. Sistemas $\mathbf{A}_f + \mathbf{A}_k + \mathbf{B}_2 + \mathbf{B}_1$ . . . . .	147
A.1.2.1. Peso molecular entre puntos de entrecruzamiento $M_C$ . . . .	149
<b>Bibliografía</b>	<b>163</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>165</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>171</b>

# Capítulo 1

## Objetivos y motivación

Los polímeros naturales y sus derivados han sido utilizados durante milenios con usos que van desde fibras para la vestimenta hasta celulosa en el papel. Sin embargo, recién en 1920, Hermann Staudinger y Fritsch [1] demostraron que los polímeros estaban hechos de largas cadenas compuestas por pequeñas moléculas idénticas (denominadas unidades monoméricas o monómeros) conectadas por enlaces covalentes, introduciendo así las macromoléculas en la comunidad científica a escala mundial, y dando origen a la ciencia de polímeros.

En las últimas décadas, los investigadores han accedido a un creciente conjunto de técnicas con las cuales manipular la estructura química de las cadenas poliméricas, asociadas tanto al desarrollo de técnicas de síntesis como a análisis moleculares. Esto propulsó una expansión de aplicaciones de diferentes materiales poliméricos en nuevos campos. Desde entonces, estos materiales han intervenido en casi todos los aspectos de la vida moderna, desde vestimenta, pinturas y aplicaciones en medicina [2], biogas [3], hasta impresiones 3D [4] y materiales autoreparables [5].

Las propiedades y funcionalidades de estas macromoléculas dependen del tipo, número y arreglo espacial de las unidades monoméricas. La multiplicidad de posibilidades en la composición de los materiales poliméricos explica la increíble diversidad de polímeros naturales que existen, así como también el amplio rango de aplicaciones tecnológicas de polímeros sintéticos y derivados naturales. En particular, esta característica estructural asociada a la presencia de largas cadenas flexibles (cientos a millones de monómeros) es la que le da a los polímeros un comportamiento elástico que los diferencia de materiales como metales, cristales, vidrios y cerámicos que pueden ser estirados mínimamente. En estos últimos materiales, pequeñas

deformaciones de la muestra se extienden a escalas atómicas y llevan a un incremento en la energía interna; mientras que los materiales poliméricos sostienen elongaciones en rangos mucho más amplio que pueden alcanzar en algunos casos hasta un 1000 %. Esta propiedad está basada en la capacidad de las largas cadenas poliméricas de alterar su conformación mediante movimiento térmico y estrés mecánico externo [6–14].

Entre los polímeros, los elastómeros entrecruzados conforman uno de los grupos más importantes debido a sus diversas características conferidas por la unión de largas cadenas de polímero que forman una red tridimensional: poseen mejor estabilidad térmica, son insolubles, resisten grandes deformaciones reversibles, y tienen una limitada capacidad de hinchamiento por solventes. Los elastómeros permanentes están comúnmente formados por cadenas poliméricas lineales que están conectadas mediante entrecruzamientos químicos permanentes, resultando así en una red polimérica tridimensional donde las cadenas aparecen conectadas a la red por ambos extremos. En un escenario ideal para redes balanceadas estequiométricamente todas las cadenas poliméricas deberían estar unidas a la red. Sin embargo, debido a la incapacidad de control absoluto durante los procesos de síntesis, aparecen una gran variedad de defectos en las redes. En particular, la estructura y la respuesta viscoelástica de las redes poliméricas entrecruzadas son altamente sensibles a la presencia de defectos estructurales. Estas no idealidades, que se producen inevitablemente durante las reacciones de entrecruzamiento, bajan la densidad de puntos de entrecruzamiento, y por lo tanto reducen la respuesta elástica, incrementan el hinchamiento por solventes y controlan la dinámica disipativa de los elastómeros. Estos defectos de naturaleza topológica son los más relevantes en redes poliméricas, ya que las propiedades de estos materiales amorfos dependen fundamentalmente de la forma en que las moléculas están conectadas entre sí. De esta forma, los principales factores que dictan tanto las propiedades elásticas de las redes como su dinámica disipativa están asociados con la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento, el porcentaje de cadenas elásticamente activas, los entrelazamientos atrapados, y los defectos presentes en las redes (como cadenas pendientes, libres o lazos) y de su correspondiente dinámica. Estas componentes de la red definen la topología de la misma y con ello las restricciones topológicas impuestas sobre el movimiento de las cadenas poliméricas que inciden directamente sobre las propiedades mecánicas de estos materiales.

Las restricciones topológicas pueden representar tanto puntos de entrecruzamiento quími-

co como entrelazamientos físicos; son dinámicas y es de gran interés su modelado y medición. El modelo más exitoso para tratar restricciones topológicas de las cadenas poliméricas es el modelo del tubo propuesto por Doi y Edwards [15]. En este modelo, el confinamiento topológico ejercido sobre una molécula por su entorno aparece representado mediante un tubo hipotético que suprime severamente el movimiento de las cadenas perpendicular al eje local del tubo, pero permite la difusión a lo largo del mismo. La dinámica de defectos en redes está bien representado por este modelo. Por otro lado, dos de los modelos más utilizados para describir la respuesta elástica de las redes poliméricas son el modelo *affine* propuesto por Flory et al [16] y el modelo *phantom* propuesto por James y Guth [17]. El modelo *affine* asume a la red como un fondo elástico fijo, que no fluctúa, al cual las cadenas individuales están unidas permanentemente. En contraposición, en el modelo *phantom* los puntos de entrecruzamiento fluctúan alrededor de una posición media sin restricciones topológicas. En este último modelo, el movimiento de las uniones se ve restringido por su entorno, por lo que es fuertemente dependiente de la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento. Los modelos mencionados arriba, así como otros [18], han sido usados en muchos estudios con el fin de describir resultados experimentales, especialmente de experimentos mecánicos y de hinchamiento [19, 20]. A pesar de que los experimentos muestran un comportamiento similar a los parámetros y dependencias predichos por las teorías, existen aún discrepancias cuantitativas [21].

En la actualidad, la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica muy utilizada para estudiar la estructura y dinámica de redes y fundidos poliméricos en diferentes escalas espaciales y temporales [22]. En particular, en esta tesis, haremos uso de la interacción dipolar magnética entre espines nucleares de átomos de hidrógeno. A nivel microscópico, la restricción en movilidad de las cadenas poliméricas resulta en una reducción de la magnitud de esta interacción. A esta interacción reducida la denominaremos acoplamiento dipolar residual (RDC). Los RDCs proveen información de la dinámica de segmentos poliméricos en términos de una función correlación de orientación del segmento respecto del campo magnético externo aplicado. Esta función correlación puede ser asociada a la elasticidad de las redes [23–25]. El RDC puede ser evaluado a partir de la medición de Coherencias Cuánticas Múltiples de RMN. El decaimiento de la señal de protones en RMN usualmente está compuesta de dos partes, un decaimiento gaussiano (tipo sólido), correspondiente al

material elásticamente activo y un decaimiento exponencial (tipo líquido) correspondiente a las cadenas poliméricas libres. Las restricciones topológicas que involucran material pendiente imponen un acoplamiento dipolar promedio distinto de cero que contribuye a la respuesta de tipo sólido obtenida por RMN. Por ejemplo, se observó un incremento significativo en el acoplamiento dipolar residual obtenido mediante experimentos de Coherencias Cuánticas Dobles de RMN (DQ RMN) como consecuencia de la presencia de entrelazamientos atrapados transitoriamente [26]. En particular, la influencia de los defectos en la elasticidad de las redes puede determinarse al comparar experimentos de DQ RMN e hinchamiento mediante el método recursivo propuesto por Miller y Macosko [21, 27]. Por otro lado, la fracción de cadenas que contribuye elásticamente, en las escalas temporales típicas de los experimentos de RMN ( $\approx$  milisegundos), puede ser determinada a partir de la inspección directa del decaimiento de la magnetización transversal en secuencias multipulsos, como la secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). En estos experimentos, la fracción elástica compuesta por cadenas entrecruzadas químicamente y defectos atrapados está descrita por el modelo de Anderson-Weiss [28]. El material pendiente relajado y las cadenas libres contribuyen a la señal de RMN con un decaimiento exponencial típico de líquidos [29–31]. Existe así una dependencia lineal de la magnetización total con la fracción de cadenas elásticamente activas y la contribución de los defectos que hace de la determinación de parámetros estructurales obtenidos mediante RMN un método bastante robusto.

Durante más de 80 años de ciencia de polímeros, las redes poliméricas y sus propiedades han sido intensivamente investigadas tanto experimental como teóricamente. Una gran variedad de experimentos como reología [32], espectroscopía de desacoplamiento [33, 34], espectroscopía dieléctrica [35], hinchamiento [36, 37], scattering de neutrones y diferentes experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) [21, 26] han sido utilizados. No obstante, a pesar de décadas de avance en diseño de redes poliméricas, la incapacidad de calcular cuantitativamente los efectos de los defectos y demás parámetros estructurales de las redes en la elasticidad y relajación de las mismas, imposibilita la predicción de la respuesta macroscópica y la validación de los diferentes modelos teóricos propuestos entorno a esta problemática. Solo recientemente, Zhong et al introdujeron una teoría que describe cómo defectos tipo lazos afectan la elasticidad de la red cuando el porcentaje de estos defectos es conocido. Esta teoría denominada *real elastic network theory* (RENT) es consistente con observacio-

nes experimentales en sistemas con bajas concentraciones de lazos [33]. 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 [38]. Las denominadas redes ideales deben consistir solamente en cadenas conectadas a la red por ambos extremos que obedezcan a una estadística Gaussiana; y poseer una funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento conocida y constante en toda la red. En consecuencia, se han desarrollado en varios laboratorios síntesis de redes poliméricas bien definidas de modo tal de acercarse lo más posible a la idealidad.

Hace unos años, Vallés y otros informaron la síntesis de redes modelo con cantidades controladas de defectos [39]. Estas redes modelo proveen sistemas ideales para revelar la relación entre la estructura molecular y la respuesta macroscópica de estos sistemas. Mediante este método de síntesis es posible controlar el grado de funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento, la distancia entre entrecruzantes adyacentes, así como también la estructura y concentración de defectos agregados intencionalmente. Además, a partir de enfoques teóricos de Teoría de Campo Medio para sistemas reaccionados de esta forma, es posible estimar diferentes parámetros estructurales de las redes tales como el número de cadenas elásticamente activas o la densidad de puntos de entrecruzamiento a partir de los valores de los precursores iniciales y la fracción de material soluble obtenido luego de la extracción [38, 40]. En comparación con redes sintetizadas aleatoriamente, estas redes modelo ofrecen la posibilidad de validar de manera precisa las teorías moleculares, dado que los parámetros estructurales de estas redes pueden ser evaluados de manera independiente a los métodos de respuesta viscoelástica.

En este contexto, el principal objetivo de este trabajo es contribuir a la caracterización estructural y dinámica de polímeros mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear, estudiando la influencia de la composición microscópica de las redes poliméricas, en particular de los defectos y funcionalidad de los entrecruzantes, en las propiedades viscoelásticas de las mismas. Se trabajó con redes modelo de polidimetilsiloxano (PDMS) proporcionadas por el grupo dirigido por el Dr. Enrique Vallés en la Planta Piloto de Ingeniería Química (UNSCONICET), con el fin de validar las teorías y modelos formulados para la predicción de los comportamientos viscoelásticos de las redes poliméricas en base a la topología de las mismas. Para esto se recurrió a diferentes experimentos de RMN ampliamente utilizados en el estudio

de polímeros. La investigación entorno a este problema tiene varios ejes:

- Aportar a la técnica de RMN: interpretación de cómo las distintas componentes de los materiales poliméricos influyen sobre las señales de RMN y los parámetros obtenidos a partir de los modelos utilizados para describir dichos resultados.

- Validar los modelos fundamentales de la ciencia de polímeros que buscan describir las propiedades elásticas y viscoelásticas de las redes poliméricas. Además, incorporar la contribución de los defectos a las teorías que buscan predecir las propiedades viscoelásticas de las redes poliméricas.

Para ello, en esta tesis se implementaron diferentes métodos de RMN para estudiar la relación entre la estructura de redes poliméricas y sus propiedades macroscópicas. Además, modelos de campo medio basados en la arquitectura de las redes y diferentes modelos teóricos de dinámica de polímeros se utilizaron para analizar la respuesta de las redes en equilibrio. En particular, en este trabajo se demostró que la dinámica lenta de defectos presentes en las redes (cadenas pendientes y cadenas libres, equivalentemente la dinámica de restricciones topológicas) puede ser directamente monitoreada a partir de experimentos de relajación transversal de protones de RMN. El contenido aparente de defectos dependiente de la temperatura y su contribución a la elasticidad fueron descritos por distintos modelos de dinámica de polímeros, al menos en la escala temporal explorada por los experimentos de RMN.

Por otro lado, como se mencionó, el modelo *affine* y el modelo *phantom* muestran discrepancias cuantitativas con resultados experimentales de elasticidad de las redes reales al no considerar los entrelazamientos atrapados, y la presencia de defectos. En esta tesis, se realizaron experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples de RMN en redes modelo con diferentes funcionalidades promedio y contenidos controlados de defectos con el fin de evaluar los modelos teóricos de elasticidad e introducir la contribución de defectos y entrelazamientos a dichas teorías. Se determinó que la dependencia con la funcionalidad de la elasticidad de redes sin defectos está bien descrita por el modelo *phantom*; que la contribución a la elasticidad debido a entrelazamientos atrapados puede ser del orden de la contribución del material elásticamente activo y que tal contribución es independiente de la topología de la red. Además, se pudo incorporar el efecto de dilución de los defectos relajados que afectan la elasticidad de las redes. A partir de los resultados obtenidos en esta tesis, se puede asegurar que RMN es una técnica de caracterización confiable para la determinación de parámetros

de redes poliméricas que controlan su respuesta.

## Organización de la Tesis

Con el fin de presentar el trabajo de investigación realizado, la presente tesis se organizó de la siguiente manera:

### Capítulo 2 *Teorías moleculares y RMN aplicada al estudio de polímeros.*

Se presentan los modelos fundamentales que buscan describir los vínculos entre la estructura y las propiedades macroscópicas de materiales poliméricos. Además, se presentan conceptos básicos de RMN (pulsos, señales, etc.).

### Capítulo 3 *Muestras.*

En este capítulo se describen la síntesis y caracterización de los distintos conjuntos de redes poliméricas utilizadas a lo largo de esta tesis.

### Capítulo 4 *Experimental.*

Las secuencias de pulsos utilizadas durante este trabajo se detallan en este capítulo. A su vez, se describen los métodos considerados para el análisis de los datos obtenidos mediante los distintos experimentos de RMN.

### Capítulo 5 *Relajación dinámica en redes modelo de PDMS.*

Se describe la investigación realizada entorno a la relajación de defectos en redes poliméricas, y su contribución a las propiedades disipativas y la elasticidad de las redes.

### Capítulo 6 *Estudio de los modelos de elasticidad de redes, y la contribución de entrelazamientos en redes modelo de PDMS.*

A partir de un conjunto de redes preparadas con entrecruzantes de funcionalidad mixta se busca analizar la validez de los modelos *affine* y *phantom* de elasticidad de redes. Al incorporar al estudio redes preparadas con diferentes concentraciones y tamaños de defectos pendientes, se buscó describir a partir de una *ley universal* la contribución a la elasticidad de los diferentes componentes que pueden encontrarse en redes poliméricas.

### Capítulo 7 *Conclusiones.*

Se resumen las principales conclusiones, desarrollos y aportes al estudio de redes poliméricas obtenidos durante esta tesis.

**Capítulo 8** *Apéndice.*

Se describe brevemente el método recursivo desarrollado por el grupo de investigadores de la Planta de Ingeniería Química (PLAPIQUI) de Bahía Blanca para la caracterización de redes preparadas con entrecruzantes de funcionalidad mixta.

**Bibliografía**

## Capítulo 2

# Teorías moleculares y RMN aplicada al estudio de polímeros

En este capítulo se describen en detalle los principios físicos básicos de la técnica de RMN y se desarrollan las teorías fundamentales entorno a la descripción de las propiedades viscoelásticas de los polímeros. En primer lugar, se introduce el concepto de cadena Gaussiana que es la base de la mayor parte de las teorías que buscan describir el vínculo entre las propiedades macroscópicas viscoelásticas de las redes poliméricas, y su composición microscópica (estructura, topología). Luego, se explican dos de los modelos más utilizados en ciencia de polímeros para describir la elasticidad de las redes. Estos son el modelo *affine* y *phantom* propuestos por Hermans Flory y Wall y James y Guth, respectivamente. Ambos modelos consideran redes perfectas compuestas solo por cadenas elásticamente unidas a la red por ambos extremos, que obedecen a una estadística Gaussiana. Los resultados de estos modelos se presentan en términos del *tensor parámetro de orden*  $S_b$  que provee una herramienta para evaluar el orden de los segmentos. Entender el grado de orden de los segmentos de las cadenas que componen una red polimérica es esencial para interpretar los datos obtenidos mediante Resonancia Magnética Nuclear y extraer información tanto de las propiedades estáticas como dinámicas de las redes poliméricas. Además, la equivalencia encontrada por Acosta y colaboradores entre el módulo elástico y las contribuciones elásticas a la señal de RMN, permiten una relación directa entre las teorías viscoelásticas y los datos de RMN. Por otro lado, debido a la presencia inevitable de defectos en las redes poliméricas, que definen la dinámica disipativa de las mismas y contribuyen a la elasticidad, se describen las propiedades

dinámicas de las cadenas poliméricas, cadenas libres y pendientes, en términos del modelo de Rouse, el modelo del tubo de Edwards, y los procesos de reptación y retracción de cadenas. Estos modelos buscan explicar la contribución a la elasticidad de los defectos dependiente de la escala temporal de los experimentos, y de la temperatura.

## 2.1. Viscoelasticidad de redes poliméricas

La dinámica de cadenas poliméricas flexibles es uno de los tópicos más interesantes en el campo de la ciencia de polímeros. En equilibrio, estas cadenas toman una amplia variedad de conformaciones y por ende exhiben varios tipos de movimiento de acuerdo a las escalas temporales y espaciales de observación. En general, la dinámica rápida corresponde al movimiento de las cadenas en escalas espaciales chicas, mientras que la dinámica lenta refleja el movimiento a escalas espaciales grandes. El movimiento rápido y local de los enlaces químicos (como las vibraciones de los enlaces) no es significativamente distinto a aquel de materiales de bajo peso molecular y está esencialmente determinado por la estructura química de las cadenas. Sin embargo, a escalas grandes, la cadena polimérica exhibe características dinámicas únicas que no están presentes en materiales de bajo peso molecular. Estas características, asociadas al movimiento a escalas muy por encima del tamaño de los monómeros y fuertemente influenciadas por la conectividad entre las cadenas, son muy parecidas en cadenas poliméricas de varios tipos de estructura química. Esta universalidad (independencia de la estructura química) permite extraer la física esencial de la dinámica a grandes escalas de las cadenas. Este movimiento característico de las cadenas poliméricas se ve reflejado en varios tipos de propiedades dinámicas, como por ejemplo en propiedades viscoelásticas (reológicas), dieléctricas, y difusivas. Entre estas propiedades, las propiedades viscoelásticas han sido ampliamente estudiadas a lo largo de varias décadas [41]. Como el nombre lo indica, estos materiales responden a las fuerzas externas en una manera tal que presenta comportamientos tanto elásticos de sólidos como viscosos asociado a los líquidos. Cuando se estira o deforma un sólido cristalino, la energía elástica se almacena en los enlaces químicos entre átomos; ésto proporciona la manera mediante la cual el material recobra su forma original luego de que la carga se retira. En contraposición, ante la aplicación de un esfuerzo de corte a un fluido Newtoniano, la energía es disipada inmediatamente como flujo,

entonces luego de remover el estrés de corte no hay recuperación elástica. Las propiedades de los sólidos y los líquidos se consideran dos modos que no se superponen, y aunque esta separación funciona en varios tipos de materiales, los polímeros presentan comportamientos de ambos tipos. El grado de cada tipo de comportamiento depende de la temperatura, la escala temporal del experimento, la estructura y topología del polímero, entre otros aspectos.

La principal diferencia entre la deformación elástica y viscoelástica es que en el caso de la última aparece una deformación dependiente del tiempo, parte de la cual se recupera después. Esta propiedad tiene base en la construcción macromolecular de los polímeros y su capacidad de alterar su configuración a través de movimientos térmicos y estrés mecánico externo. Cuando una cadena polimérica es estirada, ésta debe cambiar su configuración rotando los enlaces covalentes a través de la cadena. En un estado de estiramiento, el número de posibles estados conformacionales es mucho menor. Esto es, la entropía se ve reducida al estirarse. Cuando se libera el estrés externo, la cadena polimérica va a buscar retornar al estado original dado que la entropía siempre busca maximizarse. 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. Así, 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.

Estas propiedades están fuertemente vinculadas a la estructura de las redes poliméricas que está caracterizada por la densidad de puntos de entrecruzamiento, la fracción en volumen de material elásticamente activo, el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento, los defectos topológicos y los efectos de los entrelazamientos. Varios modelos teóricos han sido desarrollados para describir la viscoelasticidad de redes poliméricas. Todos ellos tratan con

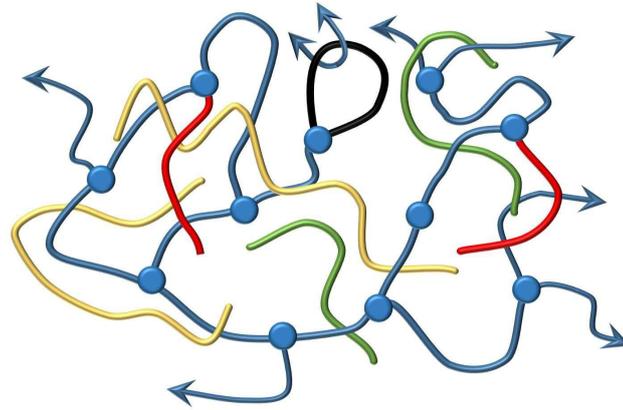


Figura 2.1: Representación esquemática de una red modelo obtenida a partir de polímeros telequéricos (cadenas con grupos reactivos en sus extremos). Aquí los entrecruzantes, que en la figura tienen funcionalidad  $f = 3$ , están representados por círculos, las cadenas difuncionales elásticas  $B_2$  por líneas azules, y las cadenas lineales libres por líneas amarillas y verdes. Además, un lazo entrelazado aparece indicado por una línea negra, y las cadenas pendientes, reaccionadas solo por un extremo, están representadas por líneas rojas.

el problema fundamental que concierne la descripción precisa e identificación del origen microscópico del cambio de entropía debido a la deformación de las redes. En general, las teorías que intentan modelar el comportamiento de los polímeros entrecruzados se basan en un número de hipótesis que consideran a los elastómeros como redes ideales [38]. Una de las principales condiciones que deben satisfacer estas redes ideales es que deben consistir solamente de cadenas elásticamente activas que obedezcan a una estadística Gaussiana [42–44]. Sin embargo, estas predicciones deben ponerse en consideración ya que las redes reales contienen defectos (Figura 2.1). Estos defectos, tales como lazos entrelazados [27] y moléculas libres y pendientes (conectadas a la red por un solo extremo), reducen la elasticidad de las redes y dictan la respuesta disipativa no recuperable.

Los defectos en el proceso de síntesis son inevitables, por esto 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 [38, 45]. Los tiempos de relajación característicos de la dinámica 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.

### 2.1.1. Conformación estadística de las cadenas.

La forma más simple para tratar las propiedades estadísticas de polímeros flexibles es a través del modelo de cadenas articuladas libremente (*freely jointed chain*) [46]. Este modelo asume que la cadena está formada por  $N$  conexiones rígidas con distancia cuadrática media  $b_o$ . Estos segmentos son libres de rotar despreciando posibles interacciones moleculares. De esta forma, la orientación de los vectores que conectan cada segmento es puramente de naturaleza estadística, generando así que la conformación de la cadena polimérica pueda ser descrita mediante una caminata aleatoria. La conformación de la cadena articulada libremente puede ser descrita por un conjunto de  $N+1$  vectores posición de las uniones  $\mathbf{R}_n \equiv (\mathbf{R}_0, \dots, \mathbf{R}_N)$ , o de manera alternativa, un conjunto de vectores de enlace  $\mathbf{r}_n \equiv (\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_N)$  donde

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1} \quad n = 0, \dots, N \quad (2.1)$$

Por otro lado, para caracterizar el tamaño de la cadena se considera la cantidad aleatoria  $\mathbf{R}$  que denota el vector que conecta ambos extremos de la cadena,  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n$  (ver Figura 2.2). Según este modelo, esta cantidad presenta una densidad de probabilidad  $P(N, \mathbf{R})$  descrita por una distribución gaussiana [47]

$$P(N, \mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N b_o^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b_o^2}\right) \quad (2.2)$$

Del segundo momento de esta distribución se obtiene la dependencia de la distancia cuadrática media del vector extremo a extremo de la cadena con el número de unidades monoméricas de una cadena polimérica.

$$\sqrt{\langle \mathbf{R} \rangle^2} = b_o N^{1/2} \quad (2.3)$$

donde  $\langle \rangle$  denota promedio temporal. Este tratamiento estadístico es aplicable tanto a la cadena completa como a partes de las cadenas, siempre que el número de monómeros sea lo suficientemente grande. Esta equivalencia de la conformación del polímero permite que una cadena que se encuentra entre dos puntos de entrecruzamiento pueda ser descrita con la misma estadística. En consecuencia, la naturaleza de los puntos de entrecruzamiento, ya sean físicos o químicos, y el mecanismo de formación de las redes, por los extremos o aleatorio, no son importantes para la descripción estadística de la conformación de la cadena entre

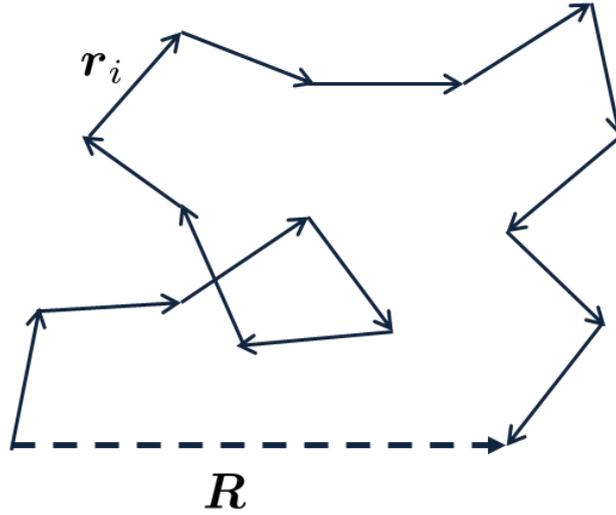


Figura 2.2: Representación de una cadena ideal según el modelo de cadenas articuladas libremente. La cadena ideal está formada por  $N$  segmentos conectados por conexiones rígidas con distancia cuadrática media  $b$ .  $\mathbf{R}$  denota el vector que conecta ambos extremos de la cadena, y está dada por la suma de los  $N$  vectores orientados estadísticamente.

dos puntos de entrecruzamiento. La mayoría de las teorías moleculares están basadas en una estadística Gaussiana de las cadenas para la descripción de la orientación espacial de los segmentos individuales de la cadena (habitualmente denominadas subcadenas) [38, 45, 48].

**Cadena Gaussiana.** En la distribución estadística del vector extremo a extremo  $\mathbf{R}$ , la estructura local de la cadena aparece solo a través del tamaño efectivo de los enlaces  $b$ . En general esto es así: la estructura local afecta solo el tamaño efectivo de los enlaces, pero no aparece de otra manera en el problema. Entonces, si se busca pensar en las propiedades globales de los polímeros, entonces se puede comenzar por el modelo más simple disponible [15]. Así, se considera una cadena en la cual los tamaños entre los enlaces presentan una distribución gaussiana (cadenas gaussianas),

$$P(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{r}^2}{2b^2}\right) \quad (2.4)$$

Y de esta forma,

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = b^2 \quad (2.5)$$

### 2.1.2. Elasticidad de redes poliméricas

Los primeros modelos de elasticidad de redes introducidos entre 1934 y 1943 son el modelo *affine* de Hermans, Flory y Wall [16, 49], y el modelo *phantom* propuesto por James y Guth [50, 51]. Estos modelos son de gran sencillez conceptual y han servido como base de nuevos tratamientos teóricos surgidos en los últimos años con el fin de explicar las discrepancias cuantitativas entre los experimentos y las predicciones teóricas. La principal diferencia entre estas teorías clásicas (modelo *affine* y *phantom*) y los modelos desarrollados en los años subsecuentes radica en la consideración de las posibles restricciones al movimiento de las cadenas que no son consideradas en estos modelos clásicos.

A continuación, se describen brevemente las características más relevantes de algunas de estas aproximaciones. Para las discusiones que siguen se considera el concepto de cadena virtual para describir el promedio temporal de las fluctuaciones de los monómeros de la cadena en el espacio. Se considera un monómero que es parte de una red compuesta por cadenas Gaussianas. Debido a la elasticidad de la red, el monómero fluctúa alrededor de una posición promedio en el espacio. Esta fluctuación puede ser descrita por la distribución del vector extremo a extremo de una cadena Gaussiana *virtual* compuesta por un número particular de segmentos que está fija a la posición espacial promedio de los monómeros, gracias a la naturaleza Gaussiana de las cadenas. En los modelos clásicos que se describen a continuación las fluctuaciones de los monómeros se expresan en términos de las longitudes de las cadenas virtuales asociadas a dichos modelos.

#### 2.1.2.1. Modelo Affine

El modelo más simple que incorpora la idea de elasticidad de las gomas es el modelo *affine* de redes originalmente propuesto por Kuhn [52]. La hipótesis principal de este modelo es la deformación afín: la deformación relativa de cada segmento de la red es la misma que la deformación macroscópica impuesta a la red. De acuerdo a este modelo, se asume que la red consiste de puntos de entrecruzamiento elásticos fijos en el espacio a los cuales las cadenas elásticamente activas están conectadas de manera permanente. De esta forma las cadenas ideales están conectadas al denominado *fondo elástico no-fluctuante* que se deforma de manera afín con las deformaciones macroscópicas de la red [53]. La deformación afín de las cadenas de la red se refiere a que el vector entre dos puntos sobre este fondo cambia de

manera proporcional a la deformación macroscópica de la red.

En este modelo se considera que la red está compuesta por cadenas ideales de  $N$  segmentos con densidad de probabilidad gaussiana y distancia cuadrática media  $b$  (ecuación 2.2). El promedio a tiempos largos de la orientación de todos los  $N$  segmentos está dado por la línea recta que conecta los extremos fijos de la cadena,  $\mathbf{R}$ . En este límite, todos los segmentos promediados temporalmente tienen la misma orientación y tamaño debido a la fuerza constante que actúa a lo largo de la cadena. Entonces, si se etiqueta a cada uno de los segmentos de la cadena por  $k = 1, \dots, N$  y se considera que el origen del sistema de coordenadas coincide con el comienzo del segmento 1, se obtiene para el vector promedio temporal de cada segmento  $k$

$$\langle \mathbf{r}_k \rangle = \mathbf{R}/N \quad (2.6)$$

Con el fin de describir el promedio temporal de las fluctuaciones espaciales de los monómeros, se utiliza el concepto de cadena virtual. Estas cadenas virtuales representan la forma mediante la cual la elasticidad se trasmite desde escalas macroscópicas hacia las cadenas individuales. De esta forma, el promedio temporal de las fluctuaciones del monómero son equivalentes a las fluctuaciones espaciales del punto extremo de una cadena virtual de  $N_k = k(N - k)/N$  segmentos que está conectada por el otro extremo a la posición  $\langle \mathbf{R}_k \rangle = k\mathbf{R}/N$ . De esta forma, el valor cuadrático medio del promedio temporal de las fluctuaciones ( $\langle \Delta R(k)^2 \rangle^{1/2}$ ) del monómero  $k$  alrededor de su posición media  $\langle \mathbf{R}_k \rangle$  puede ser descrito por una cadena virtual de  $N_k$  segmentos

$$\sqrt{\langle \Delta R(k)^2 \rangle} = \langle (\mathbf{R}_k(t) - \langle \mathbf{R}_k \rangle)^2 \rangle^{1/2} = bN_k^{1/2} \quad (2.7)$$

La manera más simple de estudiar el orden orientacional en polímeros es considerar la función autocorrelación de los enlaces individuales dados por

$$m_k = (\langle \mathbf{R}_k \rangle - \mathbf{R}_{k-1})^2 / b^2 \quad (2.8)$$

Aquí  $m_k$  define la orientación residual de los enlaces del segmento  $k$  (RBO - *Residual Bond Orientation*), también conocida como *vector parámetro de orden*. Los promedios en la ecuación 2.8 deben tomarse considerando un amplio número de orientaciones iniciales [54].

La conformación promedio temporal de una cadena ideal con extremos fijos en el límite de un intervalo de muestreo infinitamente largo  $\Delta t \rightarrow \infty$  (aproximadamente del orden del

tiempo de Rouse) está dado por la línea recta que conecta ambos extremos de la cadena. En este límite la correlación se vuelve independiente del tiempo, y a partir de la ecuación 2.6 se obtiene

$$m_k = \frac{\langle \mathbf{r}_k \rangle^2}{b^2} = \frac{\langle \mathbf{R} \rangle^2}{b^2 N^2} \quad (2.9)$$

En particular, en redes monodispersas con cadenas elásticamente activas de distancia uniforme entre los puntos de entrecruzamiento, si se considera el promedio en ensamble de la distribución gaussiana,  $[\mathbf{R}^2] = b^2 N$ , se obtiene que el promedio en conjunto del vector parámetro de orden  $[m_k]$  es independiente de  $k$  ( $m_k \equiv m$ )

$$[m_k] = \frac{[R^2]}{b^2 N^2} = \frac{1}{N} \quad (2.10)$$

En los experimentos de RMN que buscan explorar el orden de segmentos en polímeros, uno de los factores más importantes es el hecho de que las interacciones tensoriales tales como el acoplamiento dipolar magnético y cuadrupolar son sensibles al orden residual de las orientaciones de una determinada orientación de un monómero y por lo tanto de la orientación residual de un segmento estadístico. En la escala temporal del orden de los milisegundos (escala temporal de los experimentos de RMN para los sistemas poliméricos estudiados aquí), el movimiento rápido de los segmentos es promediado a cero casi completamente y se puede observar una interacción efectiva (prepromediación). Esta última está relacionada a lo que se conoce como *tensor de orden* asociado a cada segmento. De esta forma, la orientación para un dado segmento  $k$  está caracterizada por el tensor  $\mathbf{S}_k$  definido como

$$S_{\alpha\beta}^k = r_\alpha^k r_\beta^k - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \quad (2.11)$$

donde  $r_\alpha$  y  $r_\beta$  son las coordenadas cartesianas ( $\alpha; \beta = x; y; z$ ) del vector  $\mathbf{r}$  a lo largo del segmento  $k$  investigado y  $\delta_{\alpha\beta}$  es el delta de Kronecker. El parámetro de orden  $S_b$  de un segmento se obtiene a través del promedio temporal del tensor de orientación correspondiente

$$S_b^2 = \langle \frac{3}{2} Tr(S^k)^2 \rangle_t \quad (2.12)$$

Se ha demostrado que para cadenas gaussianas con extremos fijos que el tensor parámetro de orden  $S_k$  está relacionado al vector parámetro de orden de la siguiente forma [54–57],

$$S_k \approx \frac{3}{5} [m_k] \quad (2.13)$$

Por otro lado, basado en la teoría estadística de elasticidad de las gomas que considera conceptos termodinámicos para derivar las relaciones entre el estrés y la deformación, el módulo elástico para deformaciones uniaxiales calculado considerando el modelo *affine* está dado por

$$G = \frac{nkT}{V} = \nu kT = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2.14)$$

El número de cadenas elásticamente activas de la red por unidad de volumen (densidad de cadenas elásticamente activas) es  $\nu = n/V$ . En la última igualdad,  $\rho$  es la densidad de la red,  $M_c$  es el número masa molar de las cadenas elásticamente activas, y  $R$  es la constante de los gases. El módulo elástico de la red se incrementa con la temperatura por su origen entrópico. Además, el módulo aumenta linealmente con la densidad de segmentos elásticos de la red  $\nu = n/V = \rho N_A/M_c$  donde  $N_A$  es el número de Avogadro.

### 2.1.2.2. Modelo Phantom

El principal supuesto del modelo *affine* es que los extremos de las cadenas (puntos de entrecruzamiento, ya sean químicos o físicos) están fijos en el espacio y se desplaza de forma afín con la red completa como si estuvieran conectadas permanentemente a un fondo elástico. Sin embargo, en redes reales estos extremos están conectados a otras cadenas mediante sus puntos de entrecruzamiento. Estos puntos de entrecruzamiento no están fijos en el espacio, sino que fluctúan alrededor de sus posiciones medias. Estas fluctuaciones llevan a un decaimiento de la energía libre del sistema al reducir el estiramiento acumulativo de las cadenas de la red. El modelo *phantom* incorpora estas fluctuaciones de los puntos de entrecruzamientos asumiendo que las restricciones a las fluctuaciones de los entrecruzamientos resultan exclusivamente de la conectividad de la red [17, 53, 58]. En este modelo, los extremos de las cadenas en la superficie de red están conectados al fondo elástico no fluctuante considerado en el modelo *affine*. Esta conexión fija el volumen de la red *phantom* y previene el colapso de la misma.

Las fluctuaciones de los puntos de entrecruzamiento en la red son similares a aquellos del punto de ramificación de un polímero estrella de  $f$  brazos. Para poder describir las fluctuaciones se vuelve a introducir el concepto de cadena virtual, que en este caso queda representada por una cadena combinada con  $N_{comb}$  monómeros que permite mapear el modelo *phantom* al modelo *affine*

$$N_{comb} = \frac{f}{f-2}N \quad (2.15)$$

Los extremos de esta cadena combinada están conectados al fondo elástico no fluctuante tal como los extremos de los segmentos de la red en el modelo de red afín. De esta forma, el modelo *phantom* de las redes con puntos de entrecruzamientos fluctuantes es equivalente al modelo *affine* de las redes con una cadena combinada con  $N_{comb}$  monómeros,

$$[m_k] = [m] = N_{comb}^{-1} = \frac{f}{f-2}N^{-1} \quad (2.16)$$

La relación de la derecha solo es válida para el caso de redes perfectas  $f$ -funcionales compuestas de cadenas monodispersas.

Este modelo predice un módulo elástico por debajo de aquel del modelo *affine* para cualquier funcionalidad  $f$ , esto se debe a la posibilidad de fluctuación de los entrecruzamientos que vuelve más blanda la red. Finalmente, el módulo elástico se obtiene a partir del módulo de la red *affine* reemplazando  $N$  por  $N_{comb}$ , así

$$G = \nu kT \frac{(f-2)}{f} \quad (2.17)$$

Este marco teórico provee un límite inferior para la elasticidad de las redes como resultado de que ambos modelos, *affine* y *phantom*, consideran que las cadenas ideales pueden fluctuar sin restricciones pudiendo traspasarse mutuamente, y de esta forma otorgándole más movilidad a la red. Así, se ha observado que estos modelos subestiman la elasticidad de redes reales ya que no contemplan la contribución de entrelazamientos atrapados [36, 59]. En el modelo *phantom* (tanto como el *affine*), el promedio residual RBO es proporcional a la inversa del número de segmentos elásticos  $N_{comb}$ . Es necesario notar que la presencia de defectos va a generar modificaciones en las predicciones de estas teorías ya que provocan variaciones locales tanto en la fluctuación de los puntos de entrecruzamiento como en  $N$ .

## 2.2. RMN aplicada al estudio de polímeros

Los diferentes componentes de las redes poliméricas presentan contribuciones de tipo elásticas o líquidas a la señal de RMN dependiendo de los tiempos característicos de sus

movimientos moleculares. Hace unos años, Acosta y otros [25] estudiaron la influencia de la presencia de defectos en redes poliméricas de PDMS. Ellos encontraron que los cambios en los acoplamientos dipolar residuales inducidos por estos defectos están relacionados con cambios en los tiempos de relajación viscoelásticos y fueron comparados con el comportamiento del módulo de corte elástico encontrando una buena correlación entre las mediciones de RMN y los experimentos de reología. Así, las posibilidades de estudiar mediante RMN la respuesta viscoelástica de las redes poliméricas y cómo ésta es influenciada por la presencia de defectos quedan claras si se consideran esos resultados.

### 2.2.1. Principios básicos de resonancia magnética nuclear del estado sólido

A partir de esta técnica se estudian sistemas magnéticos que poseen momento angular. En estos sistemas el núcleo atómico posee un momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  y un momento angular  $\mathbf{J}$  que están relacionados a través de

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{J} \quad (2.18)$$

donde  $\gamma$  es una cantidad escalar denominada razón giromagnética que es característica de cada núcleo.

Cuando estos núcleos son colocados en campos magnéticos externos estáticos,  $\mathbf{B}_o$ , como en el caso de los experimentos de RMN, el conjunto de espines busca alinearse con el campo magnético. Desde una descripción clásica se asocia al momento angular de una partícula con espín a un vector que puede apuntar a cualquier dirección del espacio, y en presencia de un campo magnético estos vectores empiezan a precesar alrededor del campo magnético. En esta representación, el momento magnético se mueve en un cono, manteniendo constante el ángulo entre el momento de espín y el campo magnético constante  $\mathbf{B}_o$ . El ángulo del cono depende de la dirección inicial de los espines; mientras que la frecuencia de precesión de los espines magnéticos está dada por la *frecuencia de Larmor* definida como

$$\omega_o = \gamma B_o \quad (2.19)$$

El sentido de la precesión lo determina el signo de la razón gromagnética  $\gamma$  que depende del núcleo en observación.

Por otro lado, desde una descripción mecánico cuántica sencilla, se define el operador momento angular  $\mathbf{I}$  tal que  $\mathbf{J} = \hbar\mathbf{I}$ . En presencia de un campo magnético externo  $\mathbf{B}_o$  el núcleo adquiere una energía determinada por la interacción descrita por el *Hamiltoniano Zeeman*

$$H_{zeeman} = -\hbar\gamma B_o I_z \quad (2.20)$$

si se asume que el campo magnético externo está paralelo a la dirección  $z$ ,  $\mathbf{B}_o = B_o \hat{k}$ , generando  $2I + 1$  posibles estados de espín de diferentes energías

$$E_m = -\gamma m B_o \quad (2.21)$$

para la componente  $z$  del espín ( $I_z$ ) Para el caso de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (con  $I = 1/2$ ) existen dos estados posible que generalmente se denotan por  $+1/2$  y  $-1/2$ , o  $\alpha$  y  $\beta$ , o *espín arriba* y *espín abajo*. Para poder obtener esta información del sistema, éste debe ser manipulado y perturbado mediante la irradiación resonante de un campo de radiofrecuencia *rf* ( $\mathbf{B}_{rf}$ ) perpendicular al campo externo  $\mathbf{B}_o$ , que es capaz de inducir transiciones entre determinados estados. Si consideramos la aplicación de un campo alterno en la dirección  $x$ , de frecuencia  $\omega$ , y con amplitud máxima  $B_1$ , es necesario incluir un término adicional al Hamiltoniano total del sistema de la forma

$$H_{rf} \approx -\hbar\gamma B_1 I_x \cos(\omega t) \quad (2.22)$$

Recordando que el operador  $I_x$  está relacionado con los operadores  $I_+$  e  $I_-$  que mezclan estados cuyos números cuánticos  $m$  difieren en uno, se puede esperar inducir una transición siempre que  $\hbar\omega \approx \Delta E = \hbar\omega_o$ .

En general, estos campos se aplican de forma pulsada variando tanto la duración de la aplicación del campo, como la amplitud  $B_1$  del mismo. Esto permite al usuario interactuar con el sistema que inicialmente se encuentra en equilibrio termodinámico con el fin de estudiar la forma en que el sistema vuelve al equilibrio. Este retorno al equilibrio brinda información propia del sistema de estudio. De esta forma, en los experimentos de RMN la respuesta del sistema de espines ante la perturbación de los campos de *rf* es detectada en función del tiempo, esto es, se detectan los cambios de la magnetización en el tiempo. Entonces, existen una variedad de secuencias de pulsos de *rf* de diferentes duraciones diseñadas específicamente para ser aplicadas para la determinación de propiedades moleculares particulares.

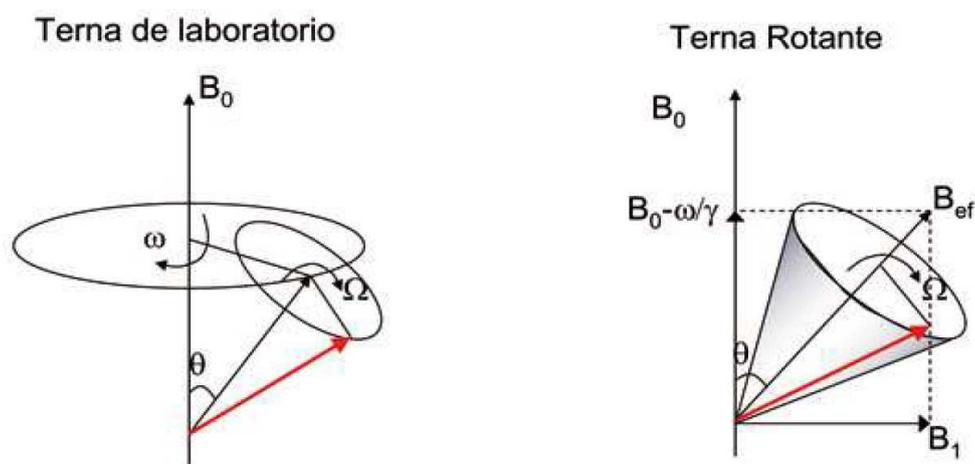


Figura 2.3: En el sistema de referencia del laboratorio los espines nutan y precesan alrededor del eje del campo magnético. En el sistema de referencia rotante, que rota con frecuencia  $\omega$ , sólo vemos la nutación con frecuencia  $\omega = \gamma B_{ef}$

Una herramienta matemática muy usada en RMN es la transformación del sistema de referencia fijo en el laboratorio a una terna rotante para eliminar la dependencia temporal del Hamiltoniano de espín debido a la presencia del campo de *rf*. Este cambio de coordenadas de un sistema a otro es equivalente a ver a los espines desde un sistema que rota alrededor del eje del campo externo y de esta forma el campo de *rf* será independiente del tiempo, y se logra considerando un sistema que rote con frecuencia  $\omega$  igual a aquella del campo de *rf* (ver figura 2.3).

## 2.2.2. Formalismo de la matriz densidad

Para describir sistemas acoplados, espines interactuantes, es necesario recurrir a formalismos de la mecánica cuántica, y representar al estado del sistema por su correspondiente operador densidad. A continuación se presentarán varias herramientas matemáticas que se utilizan en este tipo de descripciones.

### 2.2.2.1. Operador densidad

Para definir el operador densidad  $\rho$  del sistema cuántico completo y obtener la ecuación de movimiento, nos podemos basar en el desarrollo de la función de onda temporal  $|\psi(t)\rangle$

del sistema en términos de una base estacionaria ortonormal  $|i\rangle$ :

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^n c_i(t) |i\rangle \quad (2.23)$$

donde la dependencia temporal de  $|\psi(t)\rangle$  queda expresada en los coeficientes  $c_i(t)$ , y  $n$  es la dimensión del espacio de Hilbert. La evolución temporal de la función de estado queda determinada por la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano  $H$  del sistema,

$$\frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = -iH(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.24)$$

Cuando el conjunto está formado por sistemas de espín que no se encuentran en el mismo estado (equilibrio térmico) se lo define como un conjunto en un estado mezcla. En este caso, sólo es posible indicar la probabilidad  $p_k$  de que un sistema se encuentre inicialmente en uno de los varios estados posibles,  $|\psi_k\rangle$ , y el operador densidad está asociado a un promedio sobre el conjunto

$$\rho(t) = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| = \sum_k p_k \sum_{i,j} c_k^i(t) c_k^j * (t) |i\rangle \langle j| = \sum_{i,j} \overline{c_k^i(t) c_k^j * (t)} |i\rangle \langle j| \quad (2.25)$$

donde  $\sum_k p_k = 1$  y la barra denota promedio sobre el ensamble.

El significado físico del operador densidad resulta más claro si se consideran los elementos de matriz en una base ortonormal. Para un estado mezcla, se tiene

$$\langle r | \rho(t) | s \rangle = \sum_k p_k c_k^r(t) c_k^s * (t) = \overline{c^r(t) c^s * (t)} \quad (2.26)$$

Los elementos de la matriz densidad son productos de los coeficientes de la expansión de la función de estado. La matriz densidad es Hermitiana. En la base de autoestados de  $H$  se puede hacer una interpretación física de la matriz densidad dado que los elementos diagonales serán

$$\rho_{rr} = \langle r | \rho(t) | r \rangle = \overline{|c^r(t)|^2} = P_r, \quad (2.27)$$

esto es, la probabilidad de encontrar al sistema de espines en el estado  $|r\rangle$ .  $P_r$  es la población del estado  $|r\rangle$ .

Los elementos fuera de la diagonal serán

$$\rho_{rs} = \langle r | \rho(t) | s \rangle = \overline{c^r(t) c^s * (t)} \quad (2.28)$$

Estos elementos  $\rho_{rs}$  representan una superposición coherente de los autoestados  $c^r(t)|r\rangle + c^s(t)|s\rangle$  en  $|\psi(t)\rangle$ , dado que la dependencia temporal y las fases de los miembros del conjunto están correlacionados con respecto a  $|r\rangle$  y  $|s\rangle$ . Esta superposición coherente es lo que se denomina *coherencia*. Así, una *coherencia* entre los estados  $|r\rangle$  y  $|s\rangle$  existe cuando  $\rho_{rs}$  no se anula [60].

La interacción Zeeman produce un desdoblamiento de los niveles de energía de acuerdo a la dirección del campo externo, y la diferencia entre los números cuánticos magnéticos (autovalores del operador  $\mathbf{I}_z$ )

$$\Delta m_{rs} = m_r - m_s \quad (2.29)$$

define el orden de la coherencia. En general, un elemento de matriz  $\rho_{rs}$  representa una coherencia de orden  $p = m_r - m_s$ . Así, el elemento de matriz  $\rho_{rs}(t)$  es la amplitud compleja de la coherencia expresada por el operador  $|r\rangle\langle s|$ . Una coherencia puede ser asociada con una transición entre dos autoestados  $|r\rangle$  y  $|s\rangle$ . Si los dos estados representan transiciones con diferencia en el número cuántico magnético  $\Delta m_{rs} = m_r - m_s = \pm 1$ , la coherencia  $\rho_{rs}$  está relacionada con magnetización transversal con componentes  $M^{\pm(rs)} = M_x^{\pm(rs)} \pm iM_y^{\pm(rs)}$ . Este es un caso especial, esta coherencia de orden uno ( $\Delta m_{rs} = \pm 1$ ), *coherencia cuántica simple* (single-quantum coherences, SQ), corresponde a un observable de la magnetización transversal y es el único tipo de coherencia detectable de forma directa en RMN. Por otro lado, coherencias que conectan estados cuyos números cuánticos magnéticos difieren en dos se denominan *coherencias cuánticas dobles* (double-quantum coherences, DQ). El término *coherencias de orden múltiple* (multiple quantum coherences, MQ) se utiliza para coherencias con orden distinto a  $\pm 1$  [61].

En un sistema de espines  $-\frac{1}{2}$  la diferencia entre las poblaciones de los distintos estados de espín indica la polarización de espines *longitudinal*, es decir, la magnetización de la muestra en la dirección del campo magnético externo  $\mathbf{B}_o$ ; mientras que la presencia de coherencias indica *magnetización transversal*, esto es, polarización neta perpendicular al campo externo  $\mathbf{B}_o$ .

El concepto de coherencia resulta así en una extensión de la noción de *magnetización transversal*. Mientras que la idea de magnetización transversal está necesariamente asociada a las transiciones permitidas  $|r\rangle \rightarrow |s\rangle$  con  $m_r - m_s = \pm 1$ , el concepto de coherencia es más general, ya que se aplica a cualquier par de estados,  $\overline{\rho_{rs} c^r(t) c^s * (t)}$ .

### 2.2.3. Transferencia de coherencias

El origen de los términos no diagonales de la matriz densidad puede verse claramente en la ecuación 2.28. Un elemento no nulo  $\rho_{rs}$  indica que la función de estado  $|\psi(t)\rangle$  es una combinación lineal de las autofunciones  $|r\rangle$  y  $|s\rangle$ , y posiblemente algunas otras autofunciones.

$$|\psi(t)\rangle = c^r(t)|r\rangle + c^s(t)|s\rangle + \dots \quad (2.30)$$

Un estado coherente no es un autoestado del Hamiltoniano y por lo tanto evoluciona con el tiempo. La evolución es coherente mientras los miembros del ensamble tengan la misma dependencia temporal  $c^r(t)$  y  $c^s(t)$ .

La transferencia de coherencia va a describir la transformación de coherencia de una transición a otra. Por ejemplo, un pulso selectivo de  $\pi$  que se aplica a la transición ( $rs$ ) y por ejemplo transfiere coherencia de la transición ( $st$ ) a la ( $rt$ ):

$$\begin{aligned} |\psi(t_{0-})\rangle &= c^s(t_{0-})|s\rangle + c^t(t_{0-})|t\rangle \\ |\psi(t_{0+})\rangle &= c^r(t_{0+})|r\rangle + c^t(t_{0+})|t\rangle \end{aligned}$$

Con  $t_{0-}$  y  $t_{0+}$  se hace referencia a los instantes antes y después del pulso selectivo. La transferencia de coherencia involucra un intercambio de los elementos no diagonales de la matriz densidad.

Asimismo, la coherencia puede ser transferida entre transiciones de un mismo espín o de espines diferentes.

#### 2.2.3.1. Ecuación de Liouville - Von Neumann

A partir de la ecuación de Schrödinger 2.24 se obtiene la ecuación de movimiento del operador densidad, conocida como ecuación de Liouville - Von Neumann:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -i[H, \rho(t)] \quad (2.31)$$

A veces pueden elegirse sistemas de referencia apropiados de manera tal que el Hamiltoniano puede hacerse independiente del tiempo dentro de ciertos intervalos. En estos casos, la evolución del operador va a poder ser escrita como una secuencia de transformaciones unitarias de la siguiente manera,

$$\rho(t + \tau_1 + \tau_2) = \exp(-iH_2\tau_2)\exp(-iH_1\tau_1)\rho(t)\exp(iH_1\tau_1)\exp(iH_2\tau_2) \quad (2.32)$$

### 2.2.4. El sistema rotante

El sistema rotante es un artificio matemático que permite trabajar en un sistema de referencias en el cual el Hamiltoniano sea independiente del tiempo en presencia de un campo de *rf*. Lo que se hace es un cambio de coordenadas y a partir del cual se pasa del sistema de referencia del laboratorio a un sistema de referencia rotante. En la terna del laboratorio, los espines realizan un movimiento de precesión alrededor del eje del campo  $\mathbf{B}_o$ , y en presencia del campo de *rf*  $\mathbf{B}_{rf}$  un movimiento de nutación alrededor de éste, figura 2.3. El cambio de coordenadas es equivalente a ver a los espines desde un sistema que rota alrededor del eje del campo estático. Bajo algunas aproximaciones el Hamiltoniano será independiente del tiempo en esta terna.

El hamiltoniano del ensamble, considerando la interacción Zeeman con el campo magnético  $B_o\mathbf{k}$ , el campo de *rf*  $\mathbf{B}_{rf}$  que se puede aproximar por  $\mathbf{B}_{rf} = B_{rf}(\hat{\mathbf{i}}\cos(\omega(t)) - \mathbf{j}\sin(\omega(t)))$ , y un término  $H_d$  que representa las interacciones entre los núcleos, puede ser escrito como

$$H = -\gamma\hbar B_o I_z - \gamma\hbar \mathbf{B}_{rf}(\hat{\mathbf{i}}\cos(\omega(t)) - \mathbf{j}\sin(\omega(t))) + H_d \quad (2.33)$$

Haciendo uso del operador rotación  $R = \exp(i\omega t I_z)$ , puede escribirse la matriz densidad en el sistema rotante ( $\rho_R$ ) en términos de la matriz densidad en el sistema de laboratorio ( $\rho$ ), obteniendo

$$\frac{d}{dt}\rho_R = -\frac{i}{\hbar}[H_{ef}, \rho_R] \quad (2.34)$$

donde

$$H_{ef} = \hbar(\omega - \omega_o)I_z - \hbar\gamma B_{rf} + R^\dagger H_d R \quad (2.35)$$

Con esta transformación se pasa a trabajar en una terna que rota con el campo de *rf*, haciendo que el campo magnético de *rf* parezca estático.

En la terna rotante se define la frecuencia de rotación fuera de resonancia (*off resonance*), como  $\delta\omega = \omega - \omega_o$ . Esta frecuencia está relacionada con los corrimientos químicos de los espines y con la frecuencia de referencia. Se dice que se trabaja en condición de resonancia al fijar la frecuencia transportadora (carrier) en  $\omega = \omega_o$ , en cuyo caso es evidente que  $\delta\omega = 0$ .

A partir de la ecuación 2.35 y tal como se muestra en la figura 2.3 resultar útil para visualizar la diferencia entre ambas ternas, definir un campo efectivo  $\mathbf{B}_{ef}$  de la siguiente manera:

$$\mathbf{B}_{ef} = (B_o - \frac{\omega}{\gamma})\hat{\mathbf{k}} + \mathbf{B}_{rf} \quad (2.36)$$

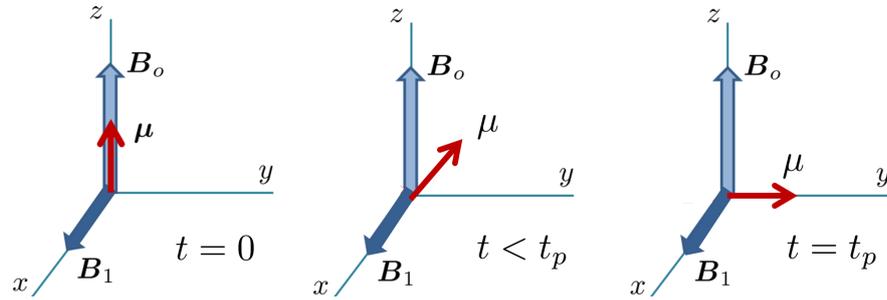


Figura 2.4: Aplicación de un pulso de  $(\frac{\pi}{2})_x$ .

Ahora la frecuencia de precesión alrededor del campo efectivo será  $\Omega = \gamma B_{ef}$ . En resumen, en la terna del laboratorio los espines precesan y nutan alrededor de los campos magnéticos estáticos, mientras que en la terna rotante los espines realizan una precesión alrededor del campo efectivo  $\mathbf{B}_{ef}$  con frecuencia  $\Omega$ .

#### 2.2.4.1. Aplicación de pulsos

En condición de resonancia  $\omega = \omega_o$  el campo efectivo se reduce a  $\mathbf{B}_{ef} = \mathbf{B}_{rf}$ . El momento magnético, inicialmente en el estado de equilibrio térmico, se encuentra orientado paralelo al campo externo  $B_o \hat{k}$ . Al encender un campo de rf  $\mathbf{B}_{rf} = B_{rf} \hat{i}$ , los espines van a precesar alrededor de  $\mathbf{B}_{rf}$  en el plano  $zy$ . El vector puede pasar por el plano  $xy$  e incluso orientarse en sentido opuesto a  $\mathbf{B}_o$ .

Si se enciende el campo de rf por un período corto de tiempo,  $t_p$ , el momento magnético precesará alrededor de  $\mathbf{B}_{rf}$  hasta formar un ángulo  $\theta = \gamma B_{rf} t_p$  con el campo estático. En este momento se apaga el campo de radio frecuencia y en el sistema rotante el momento magnético deja de precesar alrededor de  $\mathbf{B}_{ef}$ .

Eligiendo los tiempos adecuados se puede lograr dar un pulso de rf que rote la magnetización a un ángulo  $\theta$  predefinido respecto del campo magnético estático. Por ejemplo, fijando los parámetros de manera que  $\theta = \pi/2$  se "voltea" la magnetización al plano  $xy$ ; por otro lado, con  $\theta = \pi$  se invierte el signo de la magnetización; etc. En la figura 2.4 se presenta un esquema de la aplicación de un pulso de  $(\frac{\pi}{2})_x$ . En general, un pulso de  $(\theta)_\alpha$  al que corresponde a encender un campo de amplitud  $B_{rf}$ , en la dirección del eje  $\alpha$  durante un tiempo  $t_p$  tal que  $\gamma t_p B_{rf} = \theta$ . El efecto de un pulso es el de rotar la matriz densidad un ángulo  $\theta$  en torno a la dirección del campo de rf.

### 2.2.5. Medición de la señal de RMN

El método para observar la señal de resonancia magnética es bastante sencillo. Se coloca una muestra del material que se necesita estudiar en una bobina, el eje de la cual se orienta de manera perpendicular al campo estático  $\mathbf{B}_o$ . En condiciones de equilibrio térmico habrá un exceso de momento magnético en la dirección del campo estático. Se aplica voltaje alterno en la bobina de manera de producir un campo magnético alterno  $\mathbf{B}_{rf}$ , perpendicular a  $\mathbf{B}_o$ . Por ejemplo, luego de aplicar un pulso de  $(\frac{\pi}{2})$  el exceso de magnetización será perpendicular a  $\mathbf{B}_o$  y precesará con la frecuencia de Larmor. Como consecuencia de esta precesión se produce un flujo alterno a través de la bobina que genera una fem (fuerza electromotriz inducida) que puede ser detectada.

La fem inducida no va a persistir indefinidamente, la interacción de los espines con el ambiente hará decaer la señal, y esto es lo que se observa en el experimento. El decaimiento puede durar del orden de los milisegundos en líquidos, en sólidos es más típico que el decaimiento sea alrededor de las centenas de microsegundos. Este decaimiento de la señal se conoce como *relajación*, y se describe a continuación.

### 2.2.6. Tiempos de relajación

La relajación es el proceso mediante el cual un sistema perturbado, fuera de su estado de equilibrio, retorna al estado de equilibrio. Los tiempos característicos asociados a los distintos mecanismos de relajación dan información de los procesos dinámicos a nivel molecular involucrados en estos mecanismos, y por lo tanto ofrecen información de los sistemas estudiados.

En RMN existen dos tiempos de relajación característicos que son denominados tiempo de relajación espín-red o longitudinal,  $T_1$ , vinculado a la relajación de las componentes de la magnetización paralelas al campo estático  $\mathbf{B}_o$ , y el tiempo de relajación espín-espín o transversal  $T_2$  asociado a la relajación de las componentes de la magnetización transversales a  $\mathbf{B}_o$ . En RMN de líquidos,  $T_1$  y  $T_2$  son del mismo orden de magnitud, mientras que en RMN de estado sólido  $T_1$  es del orden de los segundos, y usualmente más grande que  $T_2$  que es del orden de los cientos de microsegundos.

### 2.2.6.1. Tiempo de relajación espín-red $T_1$

La relajación espín-red ocurre a través de la transferencia de exceso de energía de los espines al medio circundante (la red) generada por los cambios en las poblaciones de los niveles de energía; el tiempo característico de este proceso se denota  $T_1$ . Clásicamente,  $T_1$  corresponde al tiempo característico en el cual magnetización retorna al estado de equilibrio (paralela al campo externo  $\mathbf{B}_o$ ). La relajación espín-red está relacionada con los movimientos moleculares dentro de la muestra, es decir, el movimiento de cada espín individual que genera un campo magnético local que interactúa con los espines vecinos. Por esta razón,  $T_1$  decrece cuando se aumentan estos movimientos, y decrece cuando, por ejemplo, aumenta la temperatura. La constante de relajación  $T_1$  puede ser cuantificada utilizando una variedad de métodos, que han sido bien resumidos por Fukushima y Roeder [62]. Una de las secuencias de pulsos más utilizada para medir este tiempo de correlación es la Inversión-Recuperación (I-R) que se muestra en la Figura 2.5. El primer pulso de  $(\pi)$  invierte la magnetización que inicialmente se encontraba alineada con el campo a lo largo del eje  $z$  (del sistema rotante), al eje  $-z$ . Si el tiempo  $\tau$  es muy corto, al final de este período la magnetización no ha cambiado, y el pulso de  $(\pi/2)$  lleva la magnetización al plano donde será adquirida teniendo signo negativo. A medida que  $\tau$  aumenta, la relajación toma lugar y la magnetización sobre el eje  $-z$  va disminuyendo hasta cero, esto resulta en una amplitud negativa pero cuya intensidad va decreciendo a medida que  $\tau$  aumenta. Luego de ello, aumentando aún más  $\tau$ , la magnetización comienza a crecer a lo largo del eje  $z$  positivo y da lugar a una intensidad positiva (Figura 2.5.b). Así, adquiriendo las señales para diferentes valores de  $\tau$  se puede ver cómo la magnetización se va recuperando exponencialmente con el tiempo característico  $T_1$ :

$$M_z(t) = M_o(1 - 2exp(-\tau/T_1)) \quad (2.37)$$

obteniendo un comportamiento de la magnetización como se esquematiza cualitativamente en la figura 2.5. Para tiempos cortos la magnetización en  $z$  es  $M_z \cong -M_o$ , mientras que si se deja relajar el tiempo suficiente ésta retorna al equilibrio,  $M_z \cong M_o$ .

Dado que usualmente debemos promediar varias veces las señales obtenidas mediante los experimentos de RMN para obtener una relación señal ruido razonable, antes de cada experimento es importante que toda la magnetización longitudinal haya retornado al equilibrio

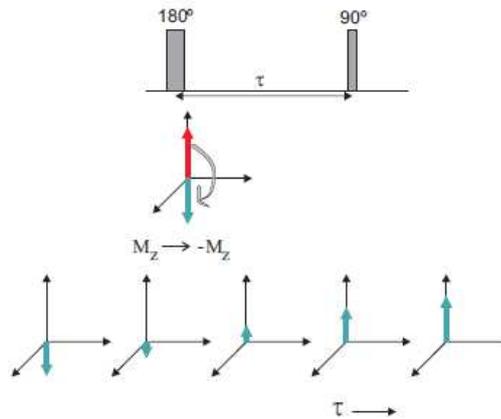


Figura 2.5: Secuencia de pulsos inversión-recuperación

por lo que, acorde al comportamiento exponencial, un tiempo de  $5T_1$  se considera suficiente para que la magnetización retorne al equilibrio  $M_z = M_o$  y así poder volver a repetir el experimento.

### 2.2.6.2. Tiempo de relajación espín-espín $T_2$

La relajación transversal ocurre a través del desfase de los diferentes espines nucleares al precesar en el plano perpendicular al campo estático  $\mathbf{B}_o$  generado por las diferencias en las frecuencias de Larmor. Esta relajación, a diferencia de la longitudinal, es sensible a términos de interacciones que causan un desfase en los espines. Estas pérdidas de coherencia se deben a las interacciones dipolares y cuadrupolares, las interacciones escalares y el desplazamiento químico (ver sección 2.2.7). La descripción fenomenológica de este proceso estima que

$$M_{x,y}(t) = M_{x,y}(0)\exp(-t/T_2) \quad (2.38)$$

Esta descripción exponencial solo se aplica en el caso en el que los términos de interacciones responsables para la relajación transversal sean débiles. Esto se da en un régimen definido por la teoría de Bloembergen, Purcell y Pound (BPP) [63], que es válida para espines pertenecientes a moléculas que presentan movimientos isotrópicos de tipo líquido. Para sólidos y macromoléculas que experimentan movimientos muy lentos, restringidos, el decaimiento es más complejo. Las ideas básicas para la interpretación de la relajación transversal de protones en redes poliméricas están descritas en múltiples publicaciones [64–66]. En esta tesis, para el caso de redes poliméricas, la interpretación de la señal de RMN se describe en

la sección 4.6.4.

### 2.2.7. Interacciones que involucran espines nucleares

En un experimento de RMN el Hamiltoniano efectivo contiene varios términos que describen las interacciones magnéticas y eléctricas que llevan al desdoblamiento de los niveles de energía de los estados de los espines nucleares

$$H = H_z + H_{rf} + H_{DD} + H_{CS} + H_Q + H_J \quad (2.39)$$

$H_z$  y  $H_{rf}$  son interacciones externas y corresponden, respectivamente, a las interacciones con el campo estático y el campo de radiofrecuencias descritas anteriormente. Los otros términos corresponden a interacciones internas del sistema. Estas interacciones internas son propias del sistema bajo estudio,  $H_{DD}$  es el acoplamiento dipolo-dipolo entre espines,  $H_{CS}$  es la interacción debida al corrimiento químico,  $H_J$  el acoplamiento indirecto espín-espín el cual es logrado por los espines electrónicos, y  $H_Q$  el acoplamiento cuadrupolar [61]. La interacción dipolar  $H_{DD}$  es una interacción directa entre espines, que sólo depende de las distancias entre espines y de la orientación que forma el vector internuclear con el campo magnético externo ( $H_{DD} = \sum_{i<j} \frac{\hbar\mu_o}{4\pi} \frac{\gamma_i\gamma_j}{r_{ij}^3} \left( \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3 \frac{(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right)$ ). La interacción de intercambio  $J$ ,  $H_J$ , es una interacción magnética indirecta entre los espines nucleares mediada por la presencia de electrones ( $H_J = \sum_{i \neq j} J_{i,j} \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j$  donde  $J_{i,j}$  es la constante de acoplamiento). El corrimiento químico,  $H_{CS}$ , se da debido a los diferentes entornos electrónicos que afectan a los espines nucleares ( $H_{CS} = 2\pi \sum_j^N \nu_j I_z^j$  donde  $\nu_j$  es el desplazamiento químico de cada espín). La interacción cuadrupolar  $H_Q$  está presente solo en el caso de espines con  $1/2 < I$  (que no es el caso de esta tesis donde se estudian protones  $I = 1/2$ ).

El acoplamiento  $J$  no se observa en las redes de PDMS dado que los núcleos de  $^1\text{H}$  de cada grupo metilo son equivalentes, así como también los protones de distintos grupos metilos entre sí. Por otra parte, para percibir el acoplamiento  $J$  en la señal de RMN se necesitarían tiempos de eco en los experimentos de relajación de alrededor de  $\sim 1$  ms, muy por encima de los tiempos de eco utilizados durante esta tesis ( $\sim 80\mu\text{s}$ ). Por otro lado, la influencia de las inhomogeneidades de campo magnético y la distribución de desplazamientos químicos pueden ser refocalizados con la ayuda de los ecos de espín en los experimentos de relajación, mientras que en los experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples la secuencia

de pulsos solo opera sobre operadores bilineales de espín (que no es el caso de la interacción  $H_{CS}$  que es lineal en los operadores de espín). De esta forma, la principal interacción en las redes de PDMS es la interacción dipolar  $H_{DD}$  (con una intensidad de  $\sim 250$  Hz).

### 2.2.8. Interacción dipolar

La relajación de la magnetización transversal de protones en los sistemas estudiados a lo largo de esta tesis está predominantemente determinada por la interacción magnética dipolar entre protones. Esta interacción está modulada en diferentes grados por los movimientos moleculares, y por lo tanto es sensible a las diferencias en los movimientos de las cadenas que conforman una red polimérica.

La interacción dipolar resulta de la interacción de los espines nucleares con el campo magnético generado por los núcleos vecinos. El acoplamiento dipolar resultante de los núcleos acoplados puede ser descrito por el operador hamiltoniano a partir de la siguiente ecuación,

$$H_{DD} = \sum_{i < j} \frac{\hbar \mu_o \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} \left( \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - 3 \frac{(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right) = \sum_{i \neq j} \mathbf{I}_i \vec{\mathbf{D}}^{ij} \mathbf{I}_j \quad (2.40)$$

El acoplamiento directo de los espines, que puede ser tanto intermolecular como intramolecular, depende de la razón giromagnética  $\gamma_i$  asociada a cada espín así como también de la distancia  $r_{ij}$  entre los núcleos. El tensor de acoplamiento  $\vec{\mathbf{D}}^{ij}$  refleja la dependencia de la energía de interacción con la orientación relativa de los espines nucleares involucrados en el acoplamiento (ver Figura 2.6). Este tensor de segundo rango tiene traza nula y es simétrico, por lo que no existe acoplamiento dipolar en el límite de movimientos rápidos isotrópicos.

Los parámetros moleculares asociados a los espines nucleares acoplados,  $\mathbf{I}_i$  e  $\mathbf{I}_j$ , se condensan en la constante de acoplamiento dipolar  $d_{ij}$ ,

$$d_{ij} = \frac{\hbar \mu_o \gamma_i \gamma_j}{4\pi r_{ij}^3} \quad (2.41)$$

que es una medida de la intensidad del acoplamiento dipolar y depende de la distancia entre espines.

La interacción Zeeman es en general varios órdenes de magnitud más grande que la interacción dipolar, por lo que puede aplicarse la aproximación secular al hamiltoniano dipolar. La aproximación secular de los términos del hamiltoniano interno de espín aparece debido a

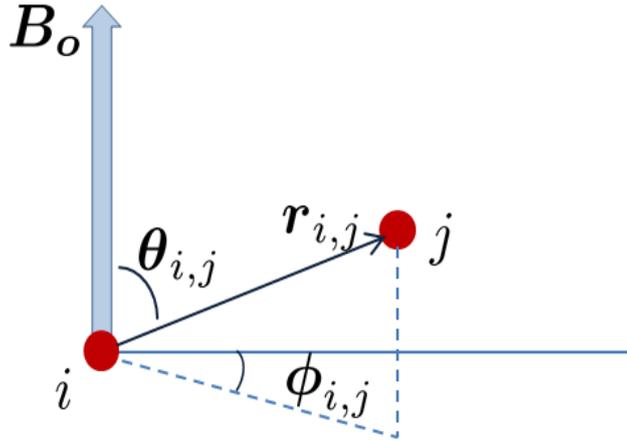


Figura 2.6: Geometría de la interacción dipolar. El vector internuclear  $\mathbf{r}_{ij}$ , está orientado en  $(\theta_{ij}, \phi_{ij})$  con respecto al campo  $\mathbf{B}_o$

que la dinámica de los espines está dominada por grandes interacciones con el campo magnético externo que tienden a enmascarar algunas componentes de las interacciones internas entre espines. Por esto,  $H_{DD}$  en la aproximación secular puede ser expresado en coordenadas polares como

$$H_{DD} = \sum_{i < j} d_{ij} (3 \cos(\theta_{ij}) - 1) (3 I_{iz} I_{jz} - \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j) = \sum_{i < j} d_{ij} (3 \cos(\theta_{ij}) - 1) (2 I_{iz} I_{jz} - \frac{1}{2} (I_i^+ I_j^- + I_i^- I_j^+)) \quad (2.42)$$

Esta forma secular conmuta con el hamiltoniano de la interacción Zeeman.  $I^+$  e  $I^-$  representan los operadores de espín *creación* y *aniquilación*, respectivamente, y el ángulo  $\theta_{ij}$  describe la orientación del vector internuclear  $\mathbf{r}_{ij}$ , relativo al campo magnético estático  $\mathbf{B}_o$ .

### 2.2.8.1. Rescaleo del acoplamiento dipolar por movimientos en polímeros

Procesos asociados al movimiento molecular pueden ser detectados mediante RMN si éstos cambian el Hamiltoniano de espín nuclear; y su naturaleza depende del tipo de movimiento y de su escala temporal [61].

En líquidos isotrópicos los movimientos Brownianos cambian rápidamente las orientaciones moleculares. Estos movimientos son rápidos para la escala temporal de los experimentos de RMN y por lo tanto los acoplamientos dipolares se promedian a cero completamente. En sólidos, como cristales, las posiciones de los núcleos están fijas en el espacio proporcionando un acoplamiento dipolar estático constante en el tiempo,  $D_{estat}$ . Las redes poliméricas presen-

tan un comportamiento de tipo sólido. Las restricciones topológicas, estos es, los entrelazamientos y los entrecruzamientos químicos permanentes, generan movimientos anisotrópicos de los segmentos de las cadenas de la red [23, 24]. En consecuencia, el vector internuclear de los núcleos acoplados dipolarmente presentes en las cadenas poliméricas no pueden adoptar todas las conformaciones posibles respecto al campo magnético, por ende los acoplamiento dipolares no son promediados a cero completamente y algunos persisten. Así, la restricción en la movilidad de las cadenas poliméricas da lugar a acoplamiento dipolares residuales,  $D_{res}$ , que proveen información de la dinámica de los segmentos en términos de la función autocorrelación de orientación respecto del campo magnético externo. De la misma forma, las restricciones topológicas sobre los movimientos de los defectos presentes en las redes, como cadenas pendientes y sueltas, imponen un promedio del acoplamiento dipolar residual distinto de cero que contribuye al comportamiento sólido de la respuesta obtenida por RMN. En general, este acoplamiento se da en términos del segundo momento de Van Vleck,  $M_2^{res}$ , que está vinculado a la constante de acoplamiento dipolar residual de la siguiente forma

$$M_2^{res} = \frac{9}{20} D_{res}^2 \quad (2.43)$$

La parte residual de la interacción dipolar puede ser entendida usando el concepto de reescalado. Este fue introducido por Kuhn y Grun [67] y desarrollado para RMN por Cohen-Addad [30], Gotlib [68] en los años 70 y Brereton [69]; y más recientemente por Sotta y otros [70]. En el caso de movimientos anisotrópicos rápidos ( $\nu \gg 10^5 \text{s}^{-1}$ ), causados por fijar los extremos de una cadena de  $N_k$  segmentos estadísticos de Kuhn a los puntos de entrecruzamiento (ver sección 6.1), el segundo momento de la interacción dipolar puede ser reducido a un segundo momento residual ( $M_2^{res}$ ) a partir de una pre-promediación.

$$M_2^{res} = \frac{9}{20} \Delta^2 \left(\frac{K}{N_k}\right)^2 = M_2^{estat} \left(\frac{K}{N}\right)^2 \quad (2.44)$$

Donde  $\Delta = \mu_o \gamma^2 \hbar / (4\pi r_{i,j}^3)$ ,  $r_{i,j}$  es la distancia entre los núcleos que interaccionan,  $M_2^{estat} = (9/20)\Delta^2$  es el segundo momento de una red rígida,  $K$  es un factor que depende de la geometría de la molécula [67].

Se define el parámetro de anisotropía  $q = M_2^{res}/M_2^{estat}$  como una medida de la anisotropía de los movimientos rápidos. En la práctica el segundo momento de una red rígida  $M_2^{estat}$  debe medirse a temperaturas muy por debajo de la temperatura de transición vítrea para

reducir la interacción entre cadenas [71].

El cociente entre el acoplamiento dipolar residual y su contrapartida estática es una estimativo del tensor parámetro de orden  $S_b$ ,

$$S_b = \left( \frac{M_2^{res}}{M_{2eff}} \right)^{1/2} = k \frac{D_{res}}{D_{estat}} = \frac{3}{5} \frac{r^2}{N_k} \quad (2.45)$$

Aquí,  $r$  es la razón del vector extremo a extremo del segmento de la cadena  $\mathbf{r}$  con su promedio en el estado sin perturbar  $r_o$  ( $r^2 = \mathbf{r}^2 / \mathbf{r}_o^2$ ). Esta ecuación representa la conexión entre la cantidad  $D_{res}$  obtenida mediante RMN y la estructura de las redes poliméricas. El acoplamiento dipolar estático,  $D_{estat}$  caracteriza la intensidad del acoplamiento dipolar en redes sin movimiento térmico y usualmente se obtiene a partir de simulaciones numéricas. El prefactor  $k$  en la ecuación 2.45 indica que la constante de acoplamiento puede también ser previamente promediada por movimientos intrasegmentos muy rápidos, como por ejemplo rotaciones de los grupos metilos presentes en las cadenas [57, 72]. Aquí,  $M_{2eff}$  corresponde a una prepromediación por reordenamientos locales en una forma efectiva, en vez de incorporar el segundo momento de la red rígida. En este caso,  $M_{2eff} = \frac{9}{20} \left( \frac{D_{estat}}{k} \right)^{1/2}$  donde  $k$  es una cantidad dependiente del modelo.

El tensor parámetro de orden  $S_b$  es una medida escalar de la intensidad de las orientaciones residuales de los segmentos. Por lo tanto, se ve directamente afectada por interacciones dependientes de las orientaciones de la cadena polimérica, como es el caso de la interacción dipolar entre espines nucleares. A partir del monitoreo directo o indirecto de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$  como el segundo momento residual  $M_2^{res}$ , mediante distintos experimentos de RMN, se puede obtener información sobre las componentes de la redes poliméricas así como también la elasticidad de las mismas. En el capítulo 4 se detallan los experimentos utilizados en esta tesis para tener acceso a las diferentes características, tanto estructurales como dinámicas, de los sistemas de interés.

A continuación se detallan las teorías de dinámica de polímeros más relevantes y aquellas consideradas en este trabajo. Estas teorías describen cómo las componentes no elásticas de la red contribuyen elásticamente a la respuesta de las mismas, y cómo estas dependen de la escala temporal (o equivalentemente de la temperatura) y del tipo de defecto, entre otras cosas.

## 2.3. Defectos en redes poliméricas

La estructura y propiedades viscoelásticas de las redes son altamente sensibles a la presencia de defectos en las redes. Estas no idealidades disminuyen la densidad de puntos de entrecruzamiento y por lo tanto reducen la elasticidad del sistema, incrementan el hinchamiento por solventes y dictan las respuesta disipativa de las mismas.

Probablemente, uno de los aspectos más importantes encontrados en el estudio de las propiedades de estos materiales está relacionado con el reconocimiento de que el estrés mecánico a tiempos largos está vinculado a la anisotropía en la conformación de las cadenas; de esta forma la viscoelasticidad está relacionada al movimiento de las cadenas que reducen esta anisotropía e inducen la relajación del estrés. Esta relación entre las posibles conformaciones de las cadenas y el estrés permitieron la investigación de los movimientos de las cadenas a partir de cantidades viscoelásticas, contribuyendo así al desarrollo de los conceptos moleculares utilizados en la dinámica de polímeros. Por otro lado, la universalidad en la relajación viscoelástica lenta de cadenas flexibles estimuló el desarrollo de distintos modelos moleculares de grano-grueso (coarse-grain) para el movimiento de las cadenas, como los modelos de resortes [73, 74] en los cuales la cadena aparece subdividida en varias unidades denominadas submoléculas (más largas que los monómeros) cuyos movimientos están descriptos a partir de fuerzas que actúan sobre estas unidades. El primer modelo de este tipo fue propuesto por Rouse [73]. A pesar de que este modelo fue desarrollado para la descripción de una cadena aislada (polímeros en solución), el modelo de Rouse predice correctamente la difusión a tiempos largos en un fundido de polímeros para cadenas con pesos moleculares por debajo del peso molecular de entrelazamiento  $M_e$ .

Para cadenas largas entrelazadas el modelo de Rouse es válido solo hasta un tiempo  $\tau_e$  de transición. Para tiempos más largos, la cadena solo puede moverse por dentro de un tubo hipotético configurado por las cadenas vecinas. Este movimiento lento es aproximado usualmente por el modelo de reptación. Estas características viscoelásticas indican que las cadenas lineales largas presentan tanto modos lentos como modos rápidos que aparecen ampliamente separados; es a los modos lentos a los que se les atribuye la relajación independiente del peso molecular  $M$  de las cadenas, mientras que los tiempos característicos de los movimientos incrementan proporcionales a  $M^{3.5}$ . Estas características, que no aparecen en cadenas

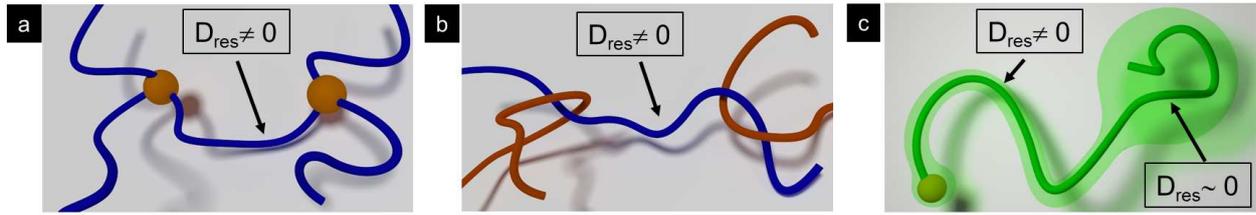


Figura 2.7: Componentes de la red que contribuyen a la elasticidad. a) Cadenas elásticas: cadenas lineales unidas a la red por ambos extremos. b) Entrelazamientos: movimientos restringidos de las cadenas de la red por la presencia de cadenas vecinas. c) Cadenas pendientes no relajadas: parte de la cadena tiene movimientos restringidos por el entorno, mientras que el extremo de la misma está libre.

cortas, son atribuidas a las interacciones dinámicas entre las cadenas largas conocidas como entrelazamientos [75, 76]; un esquema de los entrelazamientos aparece en la figura 2.7.b). Estos entrelazamientos son los que explican la universalidad de la relajación dinámica lenta de las cadenas, que no está vinculada a interacciones específicas a escala local que cambian con la estructura química de las cadenas. Por otro lado, varios experimentos revelaron que algunas características viscoelásticas presentaban diferentes comportamientos para cadenas bien entrelazadas y cadenas con ramificaciones tipo estrellas [77–80]; estas últimas son ramificaciones lineales conectadas por un extremo al punto de ramificación. Estos materiales, comúnmente usados en la industria, poseen una estructura molecular idéntica a sus análogos lineales en una escala espacial local, pero contienen moléculas ramificadas tipo estrella. Para estos fundidos estrella se encontró que, siempre que el peso molecular de las cadenas que lo componen sea  $M > M_e$ , la viscosidad en el límite de bajas tensiones puede ser mucho más alta a aquellas encontradas en fundidos lineales con cadenas del mismo peso molecular. Además, en flujos expansionales fuertes el fundido responde con una viscosidad aparente mucho mayor que en el caso del fundido lineal. Este fenómeno, vital para las propiedades estables de los fundidos ramificados, se conoce como *extension hardening*. A pesar que varias modificaciones fueron introducidas al modelo de Rouse con el fin de explicar estas discrepancias experimentales [75, 76, 81], los modelos modificados no lograron explicar las diferencias encontradas en estos dos tipos de sistemas (cadenas entrelazadas en un fundido y polímeros estrella).

Un problema importante en la teoría de elasticidad de las gomas es el cálculo de la entropía, que es esencialmente el número de conformaciones permitidas de las cadenas que

constituyen la red. Es por esto que 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 [82–86]. Una teoría rigurosa para tratar las interacciones topológicas resulta extremadamente complicada. Un progreso significativo en esta dirección tuvo lugar cuando de Gennes propuso un enfoque molecular distinto para la dinámica de cadenas entrelazadas [81]. Para una cadena lineal atrapada en una red, consideró que los movimientos de la cadena a grandes escalas estaban limitados a la dirección de la estructura de la cadena debido a las restricciones topológicas impuestas por las cadenas vecinas que limitan el movimiento lateral de la cadena. A la difusión resultante que se da a lo largo del eje de la cadena la llamó reptación. Doi y Edwards [15, 87–89] extendieron esta noción de reptación a fundidos y soluciones poliméricas. El modelo de Doi-Edwards conocido como *modelo del tubo*, para caracterizar las restricciones topológicas que percibe una cadena ideal, considera que por un momento las demás cadenas alrededor están fijas, congeladas, y pueden ser consideradas como obstáculos fijos. En este modelo el confinamiento topológico ejercido sobre una subcadena por su entorno aparece representado por un tubo hipotético que suprime severamente el movimiento perpendicular al eje local del tubo de estos segmentos de la cadena, pero permite la difusión a lo largo del mismo (ver figura 2.8) [81, 82, 90]. Debido a estas restricciones topológicas, la subcadena no puede atravesar las paredes del tubo, por lo que el número de conformaciones permitidas para cada segmento es mucho menor que aquel en el que las cadenas están en un espacio libre. El eje del tubo se define como el camino más corto que une dos extremos de un segmento con la misma topología respecto de los obstáculos. Tal camino representa un grupo de conformaciones que pueden ser accesibles entre ellas sin violar las restricciones topológicas impuestas por las otras cadenas. En el caso de fundidos poliméricos lineales entrelazados, el mecanismo dominante de relajación a tiempos largos es la reptación de la molécula a lo largo del tubo en el que está confinada.

El *modelo del tubo* fue también aplicado a polímeros estrella entrelazados [91, 92]. En la aplicación del modelo del tubo para este tipo de polímeros, el punto de ramificación está fijo en el espacio y por ende prohíbe la reptación de las cadenas. En consecuencia, este modelo considera que el movimiento de los brazos que salen de los puntos de ramificación está asociado con cambios en la tamaño del tubo (*counter-length*). Este modelo recibe el nombre de retracción de brazos (*arm retraction*) (figura 2.7.c)). Mediante este mecanismo,

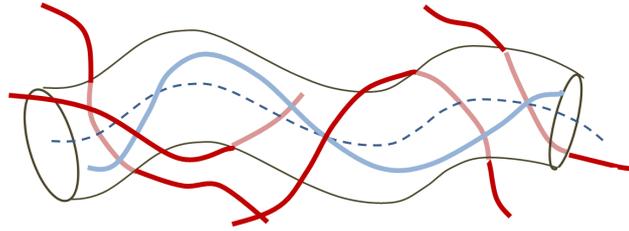


Figura 2.8: Modelo del tubo. Las restricciones en el movimiento de una cadenas ideal (azul), se ven representadas por un tubo hipotético definido por las cadenas del entorno (rojas). El movimiento perpendicular al eje del tubo se ve severamente suprimido, sin embargo, la cadena puede difundir a lo largo del mismo.

el extremo libre de la cadena fluctúa por el tubo una distancia acercándose al punto de ramificación y vuelve a alejarse, perdiendo así memoria de su configuración inicial. Este proceso es entrópicamente desfavorable y la escala temporal para esta retracción incrementa de manera exponencial con el tamaño de los brazos [41, 90–92]. Asimismo, se ha demostrado que la dinámica de las cadenas pendientes puede ser descrita por este mecanismo [26, 93].

A pesar de que este mecanismo (*modelo del tubo*) sea también importante en la difusión de moléculas ramificadas, en este caso dos mecanismos adicionales deben considerarse para poder describir observaciones experimentales: las fluctuaciones de longitud (*counter length*) de la cadena polimérica en su propio tubo y el mecanismo de relajación de restricciones (*constraint release*) [15, 41]. Por un lado, las *counter length fluctuations* dan cuenta del transporte difusivo de los segmentos poliméricos sin restricciones a lo largo del eje del tubo. Mientras que el mecanismo de relajación de restricciones considera la posibilidad de que algunas cadenas que definen el tubo liberen las restricciones al meter uno de sus extremos libres al interior del tubo, en un proceso conocido como *retracción*. Uno de los modelos más exitosos para tratar con el problema de liberación de restricciones es el concepto de dilución del tubo originalmente propuesta por Marrucci en 1985 para fundidos poliméricos entrelazados [94]. En este enfoque, los segmentos que relajan rápido en un fundido actúan como solvente para los segmentos de cadena que relajan más lentamente, provocando un ensanchamiento del tubo a medida que los entrelazamientos se van liberando gracias a la relajación de cadenas poliméricas vecinas. Como consecuencia de este efecto de dilución dinámica, a medida que el tiempo transcurre la longitud del eje del tubo se achica y la dinámica de relajación de acelera [90, 95].

Este concepto del tubo se puede trasladar a la descripción de la dinámica de defectos en

las redes con el fin de estudiar su relajación dinámica y contribución tanto a la disipación de energía como a la elasticidad del sistema a partir de los entrelazamientos transitorios. 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.

A continuación se presenta una breve descripción de las teorías de dinámica de polímeros antes mencionadas, para la descripción del comportamiento de cadenas lineales y pendientes en una red polimérica y su contribución a la elasticidad del sistema polimérico.

### 2.3.1. Cadenas libres

Para cadenas lineales, la relajación a tiempos largos está mayormente controlada por la difusión de las moléculas a lo largo de su contorno en un proceso conocido como *reptación* [81]. De acuerdo al modelo clásico del tubo propuesto por Doi-Edwards-de Gennes, la dinámica de relajación de una cadena polimérica entrelazada puede estar separada en diferentes regímenes dependiendo del tamaño de la molécula y la escala temporal. A tiempos muy cortos, se considera que los segmentos tienen movimientos sin restricciones del tipo Rouse en el cual los segmentos se mueven libremente sin ninguna restricción salvo la conectividad de la cadena. A tiempos más largos, la cadena descubre las restricciones impuestas por el tubo hipotético y la conformación del polímero relaja a través de la *dinámica restringida de Rouse*. Al tiempo de Rouse, el desplazamiento cuadrático medio a lo largo del tubo es del orden de la distancia extremo a extremo de la cadena, y la mayoría de los segmentos relajan su memoria conformacional a partir de la *reptación*. Este modelo predice para cadenas lineales, que tanto el tiempo de relajación  $\tau_d$  (ec. 2.48) y la viscosidad a tensión nula escalan con la masa molar  $M$  de las cadenas poliméricas como  $\tau_d \sim M^3$  y  $\nu_o \sim M^3$ , respectivamente. Sin embargo, varios estudios experimentales indican una dependencia más fuerte con la masa molar, con ambas cantidades escalando como  $M^{3.4}$  [15,41,90]. En particular, Milner y McLeish realizaron modificaciones entorno al modelo del tubo y el mecanismo de reptación para remover estas fallas. Este modelo propuesto por Milner y McLeish es el que se considera durante este trabajo para la descripción de la contribución de las cadenas libres a la elasticidad de redes poliméricas, y se detalla más adelante.

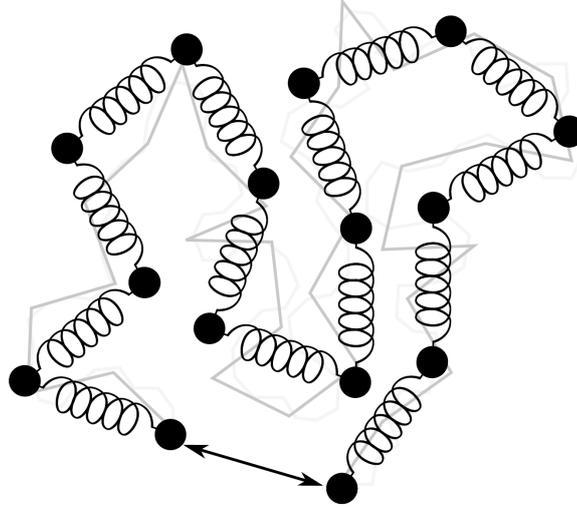


Figura 2.9: Modelo de Rouse.

A continuación se describirán las formulaciones generales de estas teorías que permiten describir la relajación del estrés, o de la elasticidad, por la presencia de cadenas libres en las redes poliméricas.

### 2.3.1.1. Dinámica de Rouse

El modelo de Rouse considera una cadena lineal compuesta por  $N_R$  segmentos gaussianos, cada uno de distancia cuadrática media  $l_R$ , que está inmersa en un medio viscoso. Cada segmento, compuesto por  $g$  monómeros, está modelado como una semilla que tiene un coeficiente de fricción  $\zeta = g\zeta_o$  ( $\zeta_o$  es la fricción monomérica), y las semillas vecinas están conectada mediante resortes gaussianos con constante elástica  $\kappa$ . Así, el modelo de Rouse describe la difusión de una cadena ideal como el movimiento Browniano de las semillas conectadas mediante resortes armónicos. Esta cadena de semillas, que no tiene interacción hidrodinámica, es conocida como la cadena de Rouse (Figura 2.9). No hay interacciones de volumen excluido entre las semillas y cada semilla está sujeta a una fuerza térmica aleatoria y una fuerza de arrastre como en la dinámica de Langvein [73]. La teoría predice para la relajación del módulo estrés  $G_{Rouse}/G_o(t)$ ,

$$G_{Rouse}(t)/G_o = \sum_{p=1}^N \exp\left(-\frac{t}{t_p}\right) \quad (2.46)$$

El cociente  $G_{Rouse}(t)/G_o$  expresa la forma en la que relajan las contribuciones a la elasticidad

del polímero.  $N_R$  es el número de submoléculas por cadena y  $\tau_p$  corresponden a los tiempos de relajación característicos.

$$\tau_p = \frac{\zeta N_R^2 l_R^2}{3\pi^2 k_B T p^2} \approx \tau_o \left(\frac{N_R}{p}\right)^2 \quad (2.47)$$

Los tiempos de relajación de los modos individuales permiten la caracterización de la respuesta dependiente del tiempo de las cadenas poliméricas a la deformación en diferentes escalas temporales. Así,  $\tau_o$  corresponde al *tiempo de relajación de segmentos* de un único segmento de Rouse, y es el tiempo más corto. Para tiempos  $t < \tau_o$  la cadena polimérica responde exclusivamente de manera elástica a las deformaciones, dado que la tensión inducida aún no es compensada por la relajación. Modos de índice más bajos comprenden movimientos de más segmentos de Rouse y por lo tanto relajan más lento. En particular, el modo  $p = 1$  corresponde a la relajación de la distancia extremo a extremo de la cadena. Éste es el tiempo de relajación más largo de la cadena de Rouse y es conocido como *tiempo de Rouse*,  $\tau_R = \frac{\zeta N_R^2 l_R^2}{3\pi^2 k_B T}$ . Por encima del tiempo de Rouse, el estrés debido a la deformación es completamente liberado por la relajación. En este caso, la cadena no presenta más respuestas elásticas y genera solo movimientos difusivos. Para los tiempos entre el tiempo de relajación de segmentos y el tiempo de Rouse,  $\tau_o < t < \tau_R$ , la cadena tiene un comportamiento complejo viscoelástico ante las deformaciones debido a que alguno de los modos aún no han relajado. En este tratamiento la cadena no se ve restringida debido a interacciones topológicas por lo que es referido como relajación *libre* de Rouse.

A pesar de que este modelo fue desarrollado para la descripción de una cadena aislada (polímeros en solución), sin entrelazar, los modelos del tubo están formulados en la base de la dinámica de Rouse, y los modelos de liberación de restricciones consideran que el tubo se mueve de acuerdo a esta dinámica. En un fundido de polímeros, el modelo de Rouse predice correctamente la difusión a tiempos largos solo para cadenas con pesos moleculares por debajo del peso molecular de entrelazamiento  $M_e$ . Dentro del marco teórico del modelo del tubo, para cadenas largas entrelazadas el modelo de Rouse es válido solo hasta el tiempo de transición  $\tau_e$  que se corresponde con el tiempo de entrelazamientos que se define en la siguiente sección (ec. 2.48). Para tiempos más largos, la cadena solo puede moverse por dentro del tubo hipotético conformado por las cadenas vecinas. Este movimiento lento es aproximado usualmente por el modelo de reptación.

### 2.3.1.2. Reptación

La influencia de los entrelazamientos en la dinámica de polímeros está comunmente descrita por el modelo del tubo de Edwards. Debido a la expansión finita del tubo, la movilidad de la cadena no está restringida a escalas temporales cortas y se comporta de manera análoga a la dinámica libre de Rouse. Sin embargo, a un determinado tiempo, el tiempo de entrelazamientos  $\tau_e$ , la cadena empieza a sentir el ambiente que la restringe. El tiempo de entrelazamientos corresponde al tiempo que un segmento de la cadena necesita para difundir una distancia igual a  $d_t/2$ , donde  $d_t$  es el diámetro del tubo, y es proporcional a  $N_e^2$  donde  $N_e$  es el número de monómeros entre dos entrelazamientos y define la longitud de entrelazamiento que es característica de cada polímero. El concepto del tubo, aunque intuitivamente atractivo, no tiene en cuenta que el mismo tubo se ve modificado con el tiempo debido a la dinámica difusiva de las cadenas lineales. Un concepto clave fue introducido por de Gennes [81] quien describió el movimiento Browniano de una cadena lineal libre inmersa en un red polimérica fija (figura 2.10). Debido a que la cadena es más larga que el tubo, la representación del movimiento de las cadenas dentro del tubo se asemeja al de la reptación de las serpientes, de donde deviene el nombre del modelo. Como resultado de este movimiento, el tubo cambia con el tiempo. A modo de ejemplo: si la cadena se mueve hacia la derecha el extremo de la misma puede optar por una dirección arbitraria creando así una nueva parte del tubo que va a servir de restricción para el resto de la cadena, mientras que la otra parte del tubo va a quedar vacía porque la cadena se desplazó y de esta forma va a desaparecer (ver Figura 2.10). A tiempos largos, estos movimientos pueden ser descriptos en términos de la dinámica del centro de masa del tubo.

La teoría considera que una parte de un polímero con  $N_e$  monómeros presenta las mismas características que un polímero de  $N_e$  monómeros debido a la similitud en la conformación de la cadena. Por lo tanto el tiempo de entrelazamiento  $\tau_e$  define el número de monómeros  $N_e$ , que se encuentran aún relajados por el proceso libre de Rouse. Para tiempos más largos que el tiempo de entrelazamientos la dinámica de Rouse se ve restringida a una sola dirección. Esto puede ser interpretado como una reptación local de la cadena a lo largo del *camino primitivo* dentro del tubo confinante [81]. Este *camino primitivo* está definido como la forma más corta de conectar los dos extremos de la cadena que también está sujeto a las restricciones topológicas que percibe la cadena. El tiempo requerido por la cadena para

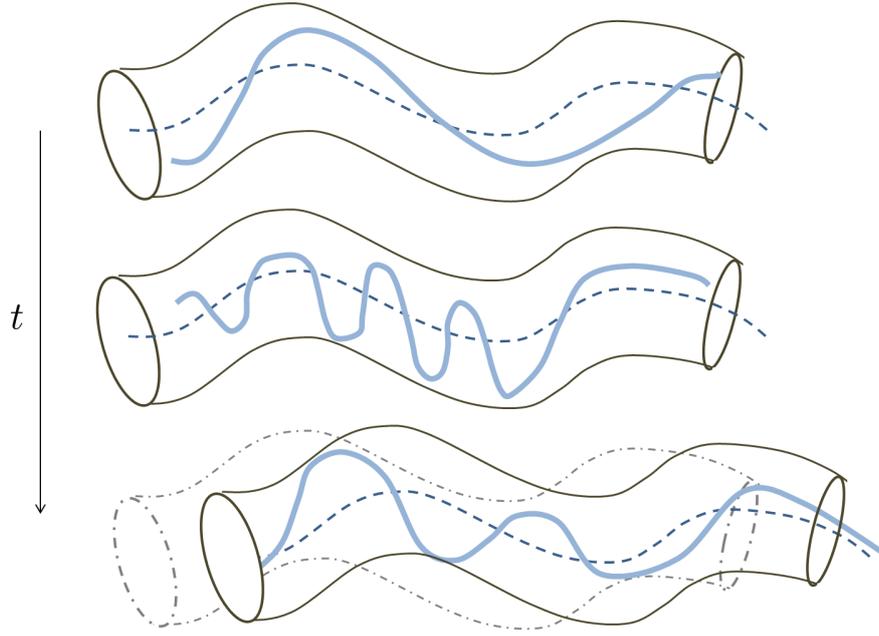


Figura 2.10: Modelo de Reptación. La cadena reptará a lo largo del tubo. La parte de la cadena que escapa por uno de los extremos del tubo crea una nueva parte del tubo, mientras que el otro extremo va a quedar vacío y se va a perder memoria de dicha configuración del tubo.

moveirse exactamente una vez la longitud del tubo  $l_t$  se denota como *tiempo de reptación* o *tiempo de desentrelazamiento*  $\tau_d$ . Este tiempo  $\tau_d$  es el tiempo de relajación más largo, ya que caracteriza los movimientos de la cadena polimérica completa. Durante este movimiento el camino primitivo difunde a lo largo del tubo. Mientras que los extremos de la cadena establecen continuamente un nuevo tubo, que tiene orientación arbitraria con respecto al tubo original. El tiempo  $\tau_d$  puede, de esta forma, ser entendido como el tiempo que la cadena requiere para formar un nuevo tubo completamente descorrelacionado del original. A tiempos más largos que el tiempo de desentrelazamiento (a escalas temporales mayores),  $t > \tau_d$ , los entrelazamientos se vuelven inmatriciales y la cadena polimérica presenta un movimiento difusivo tridimensional a lo largo de la muestra.

La teoría arroja inmediatamente el tiempo de relajación terminal  $\tau_d$  correspondiente 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*) [84, 87–89]. Este tiempo está dado por

$$\tau_d = \frac{\zeta N^3 l_R^2}{\pi^2 k_B T N_e} = \tau_R \frac{N}{N_e} = \tau_e \left( \frac{N}{N_e} \right)^3 \quad (2.48)$$

y la relajación del módulo elástico está dada por

$$G_{rept}(t)/G_o = \sum_{p \text{ impares}} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{p^2} \exp(-p^2 t / \tau_d) \quad (2.49)$$

Notar que  $\tau_d$  es proporcional a  $N^3$  y se vuelve mucho más grande que  $\tau_R$  para valores grandes de  $N$ , lo cual demuestra el efecto crucial de las restricciones topológicas en los cambios conformacionales de los polímeros.

### 2.3.1.3. Limitaciones del modelo de reptación y subsecuentes modificaciones.

Dos discrepancias fundamentales aparecen en torno a las predicciones del modelo de reptación y el modelo del tubo: por un lado, el modelo de reptación predice que el tiempo de reptación  $\tau_d$  escala con el tamaño  $N$  de la cadena como  $N^3$ , y por otro, el modelo del tubo falla en la descripción de la relajación a escalas temporales intermedias, por debajo del tiempo de Rouse más largo. Por ejemplo, para frecuencias por encima de  $\approx \tau_d^{-1}$  el modelo de Doi-Edwards predice un módulo de pérdida dinámico  $G(\omega)$  que va como  $G(\omega) \approx \omega^{-1/2}$  mientras que los datos experimentales muestran un ley de potencias mucho más débil, con un exponente entre 0 y 1/4 dependiendo del tamaño de la cadena [96]. De forma tal de remover estas discrepancias, Milner y McLeish consideran un modelo que además de considerar la dinámica de Rouse y de reptación, tiene en cuenta las fluctuaciones del tamaño del tubo; esta contribución se determina considerando la cadena lineal entrelazada como un polímero estrella de dos brazos. Así, Milner y McLeish trataron las limitaciones del modelo de *reptación* introduciendo el concepto de retracción de brazos que habían desarrollado para polímeros estrella.

El concepto es simple, tratar a las fluctuaciones del contorno del tubo como si las cadenas lineales fueran polímeros estrella de dos brazos. A tiempos cortos, el centro de la cadena está fijo en el espacio y el movimiento de retracción de los extremos de la cadena aproxima las fluctuaciones del tamaño del tubo. Sin embargo, la relajación mecánica que se da por esta retracción de los extremos, se ve interrumpida por el proceso de reptación. De esta forma, los segmentos del tubo no visitados por uno de los extremos que se retraen en una escala temporal  $\tau_d$  van a relajarse por reptación. Por lo tanto, para una cadena lineal las retracciones rápidas (y por ende relevantes) van a involucrar movimientos cercanos a los extremos libres

de la cadena; es por esta razón que modelar la retracción como si el centro de la cadena estuviera fijo es una aproximación razonable.

La relajación del estrés  $G(t)$ , descrita por la relajación de las partes de las cadenas lineales que contribuyen a la elasticidad, se convierte así en una suma de contribuciones, una que corresponde a la pérdida de memoria de los extremos del tubo debido a las fluctuaciones del tamaño del tubo, y otra que corresponde a aquellas que pierden la memoria del tubo mediante reptación. En el marco teórico de este modelo, durante la retracción la fracción del tubo que sobrevive de la configuración inicial  $\phi_{(retr)}$  puede ser expresado como [96]

$$\phi_{retr}(t) = \int_0^{s_d} \exp(-t/\tau(s)) ds \quad (2.50)$$

donde  $s$  ( $0 < s < 1$ ) denota la distancia fraccional desde el extremo libre de la cadena hacia el centro (que se corresponde con la 'unión' de la estrella de dos brazos), y  $s_d$  es el valor de  $s$  para el cual la reptación se vuelve más rápida que el proceso de retracción de brazos. Antes de que el proceso de reptación tenga lugar, la fracción en volumen  $\phi$  de material aún entrelazado, está dada por  $\phi(s) = 1 - s$ . Y el tiempo  $\tau(s)$  está dado por [97,98]

$$\tau(s) \approx \frac{225\pi^3}{256} \tau_e n_e^4 s^4 \quad (2.51)$$

aquí  $\tau_e$  es el tiempo de Rouse entre entrelazamientos [96], y  $n_e$  es el número de entrelazamientos en una cadena. Este tiempo característico  $\tau(s)$  domina la dinámica a tiempos cortos y es válido hasta  $s = s_d$  del orden de  $s_d \approx (1/\sqrt{n_e})$ . Más allá de  $s_d$  la retracción se vuelve cada vez más lenta, y la mayoría de los segmentos van a relajar su memoria conformacional a partir de la dinámica de reptación al tiempo  $\tau_d$  [96,99]. En este punto es necesario notar que las fluctuaciones del tamaño del tubo tienen un efecto de acortar por un factor de  $1 - s$  la distancia que un segmento de cadena debe difundir por el tubo hasta alcanzar un segmento del tubo relajado, lo que acorta el tiempo de reptación. Por lo que, aquí se reemplaza el tiempo  $\tau_d$  en la ecuación 2.49 por el tiempo  $\tau_D$  definido como

$$\tau_D = \tau_d(1 - s_d)^2 = \tau_e \left(\frac{N}{N_e}\right)^3 (1 - s_d)^2 = \tau(s_d) \quad (2.52)$$

Esta ecuación define  $\tau_D$  y da una ecuación implícita para  $s_d$ .

Teniendo el valor para  $\tau_D$ , y considerando la expresión para la contribución a la relajación del estrés descrita por el proceso de *reptación*, ec. 2.49, y con la modificación que ahora

solo debe considerarse la fracción de la cadena que no quedó relajada por la *retracción*, ( $\phi_{retr}(t = \tau_s)$ ), la fracción de material  $\phi_{rept}$  que relajará por *reptación* está dada por

$$\phi_{rept}(t) = \phi_{retr}(t = \tau(s_d)) \sum_{p \text{ impares}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp(-p^2 t / \tau_D) \quad (2.53)$$

El modelo de Milner-McLeish agrega la fracción de material no relajada correspondiente a la dinámica de Rouse con modos que van hasta  $\tau_R$ . Sin embargo, como se verá más adelante (Cap. 5) los modos de Rouse que describen la relajación del estrés (de la fracción de material entrelazado) en escalas temporales menores a  $\tau_e$  y los modos longitudinales de Rouse que relajan la memoria conformacional distribuyendo los segmentos de la cadena dentro del tubo generan contribuciones despreciables en la escala temporal de exploración de RMN. Por lo que, a los fines de este trabajo, se puede considerar que la fracción de entrelazamientos atrapados de las cadenas libres  $g_g(t)$ , que contribuyen a la elasticidad, resulta en:

$$g_g(t) = \phi_{retr}(t) + \phi_{rept}(t) \quad (2.54)$$

Mientras que la fracción relajada  $[1-g_g(t)]$  presenta un comportamiento isotrópico.

### 2.3.2. Cadenas pendientes

A diferencia de las cadenas lineales donde la dinámica aparece controlada por la difusión de las moléculas a lo largo de su propio eje, las moléculas pendientes no pueden reptar para recuperar el equilibrio. En este caso, la reptación se ve suprimida porque las cadenas tienen un extremo fijo al punto de entrecruzamiento químico y renuevan sus configuraciones a través del mecanismo de retracción (ver figura 2.11). En este proceso, el extremo libre de cada cadena se retrae una distancia sobre el tubo que la confina y vuelve a salir a lo largo de una nueva trayectoria [93, 98, 100]. Siguiendo la teoría de fundidos de polímeros estrella, durante la retracción de la cadena pendiente la fracción de la configuración inicial que sobrevive a la relajación después de un tiempo  $t$ ,  $g_p(t)$ , puede ser expresada como

$$g_p(t) = \int \exp[-t/\tau_{pend}(s)] ds \quad (2.55)$$

donde el tiempo de retracción  $\tau_{pend}(s)$  para cadenas pendientes está controlado por dos regímenes dinámicos diferentes. A tiempos cortos la dinámica está dictada por la relajación

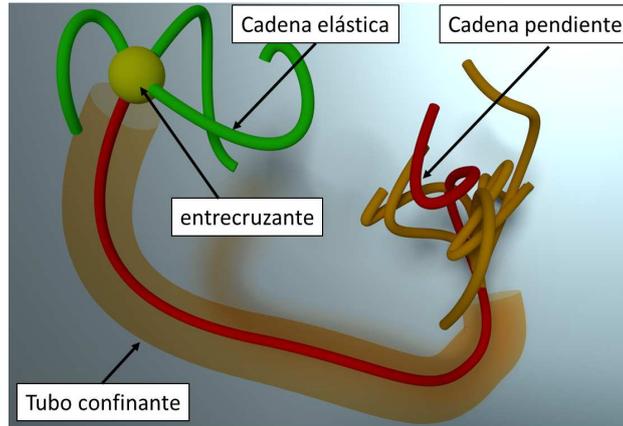


Figura 2.11: *Arm retraction*. El movimiento de una cadena pendiente se ve mayormente restringido porque uno de sus extremos está fijo conectado a la red. El extremo libre de la misma se retrae una cierta distancia  $(1 - s)$  hacia la conexión y vuelve a buscar una nueva configuración. Este extremo pierde así la memoria de su configuración inicial, mientras que la parte de la cadena que permanece en la configuración original se comporta como si fuera una cadena elástica.

de Rouse, como se describe en la ecuación 2.51. Más allá de  $s_d$  los segmentos que quedan van a relajar sus conformaciones mediante retracción. A tiempos largos ( $t \gg \tau(s = 1/\sqrt{n_e})$ ), este proceso de relajación lenta está controlado por el tiempo  $\tau_s(s)$ , que puede ser expresado como [96, 100]

$$\tau_s(s, n_e) = \frac{l_R^2}{D_e} \int_0^s ds \exp[U(s)] \int_{-\infty}^s ds \exp[-U(s)] \quad (2.56)$$

donde  $l_R$  es la longitud de camino primitivo,  $D_e$  es el doble del coeficiente de difusión de Rouse, y  $U(s)$  es el potencial de retracción de brazo. Mientras que en los fundidos de estrellas este potencial debe ser modificado para tener en cuenta la dilución dinámica [98], aquí el proceso de relajación tiene lugar en una red por lo que el proceso de dilución se ve frustrado. Esto es debido a que si la concentración de defectos es pequeña, idealmente por debajo de la concentración de entrelazamientos, entonces el diámetro del tubo permanece constante durante el proceso de relajación. A medida que el proceso de relajación se produce en una red permanente, el potencial tiene la forma cuadrática  $U(s) = 15/8n_e s^2$  (potencial de Pearson-Helfand) [15, 92]. Este mecanismo de relajación extremadamente lento bajo el potencial de Pearson-Helfand es responsable del comportamiento de ley de potencias de Thirion-Chasset [31]. Luego, resolviendo la ecuación 2.56 para este potencial, se obtiene [37, 93]

$$\tau_s(s, n_e) = -\frac{1}{2}I\pi^3 n_e^2 \tau_e \operatorname{erf}\left[I\sqrt{\frac{15n_e}{8}}s\right] \quad (2.57)$$

Aquí  $I = \sqrt{-1}$  y  $\operatorname{erf}[x]$  es la función error. En este caso, la transición entre  $\tau_f(s)$  y  $\tau_s(s)$  puede ser determinado a partir la siguiente fórmula [98]

$$\tau_{pend}(s, n_e) = \frac{\tau_f(s, n_e)\tau_s(s, n_e)\exp[U(s)]}{\tau_s(s, n_e) + \tau_s(s, n_e)\exp[U(s)]} \quad (2.58)$$

# Capítulo 3

## Muestras

Las redes poliméricas utilizadas a lo largo de esta tesis fueron sintetizadas por el grupo del Dr. Enrique Vallés en la Planta Piloto de Ingeniería Química (Plapiqui) en Bahía Blanca. Tres conjuntos de redes fueron sintetizadas: por un lado, las redes con agregados de cadenas libres fueron sintetizadas por el Dr. Leandro E. Roth; por otro, las redes con defectos pendientes y funcionalidad variable fueron sintetizadas por la Dra. Carolina D. Agudelo, ambos bajo la supervisión del Dr. Marcelo A. Villar en el marco de sus tesis de doctorado. Además se trabajó con redes tri y tetrafuncionales con bajo contenido de material pendiente de diferente peso molecular; estas redes fueron sintetizadas por el Dr. Marcelo A. Villar y el Dr. Enrique Vallés. La descripción de la síntesis así como las principales características de las redes obtenidas se detallan a continuación.

**Nomenclatura.** Las componentes que conforman las redes poliméricas en un proceso de síntesis como el descrito aquí están detalladas en la figura 3.1. Entre estas componentes aparecen: las cadenas unidas a la red por ambos extremos ( $B_2$ ), los entrecruzantes de funcionalidad  $f$  ( $A_f$ ), las cadenas pendientes, unidas a la red por uno solo de sus extremos ( $B_1$ ), y las cadenas solubles o libres, que no se unen a la red por ningún extremo ( $B_o$ ). Las redes que llamamos "perfectas" están formadas solo con cadenas bifuncionales  $B_2$  conectadas por ambos extremos a entrecruzantes de diferentes funcionalidades  $A_f$  ( $B_2 + A_f$ ). En esta tesis se trabajó con redes sintetizadas con distintas combinaciones de estas componentes. Así, en el capítulo 5 se utilizaron redes preparadas mediante la suma estequiométrica  $B_2 + A_3 + B_o$  de cadenas bifuncionales  $B_2$ , entrecruzante trifuncional  $A_3$  y diferentes porcentajes de cadenas libres  $B_o$ . Mientras que el estudio descrito en el capítulo 6 se llevó a cabo sobre mues-

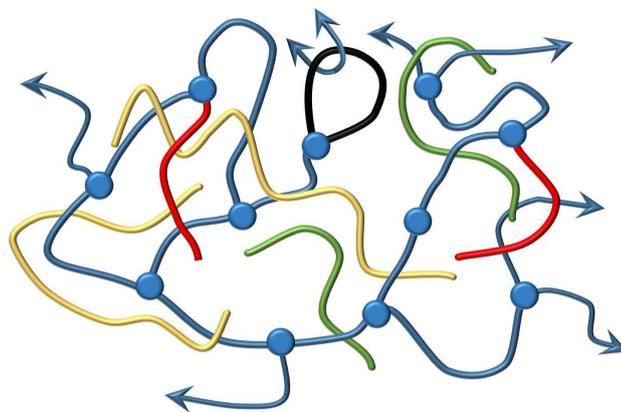


Figura 3.1: Representación esquemática de una red modelo obtenida a partir de polímeros telequéricos (cadenas con grupos reactivos en sus extremos). Aquí los entrecruzantes, que en la figura tienen funcionalidad  $f = 3$ , están representados por círculos, las cadenas difuncionales elásticas  $B_2$  por líneas azules, y las cadenas lineales libres por líneas amarillas y verdes. Además, un lazo entrelazado aparece indicado por una línea negra, y las cadenas pendientes, reaccionadas solo por un extremo, están representadas por líneas rojas.

tras compuestas por mezclas de entrecruzantes de diferentes funcionalidades y el agregado de cadenas pendientes  $B_2 + A_i + A_j + B_1$ .

### 3.1. Polidimetilsiloxano (PDMS)

El polidimetilsiloxano (PDMS) es un polímero orgánico que forma parte del grupo de los polisiloxanos, al cual comúnmente se refiere como silicona. Los polisiloxanos son macromoléculas que poseen átomos alternantes de silicio y oxígeno como parte central de la cadena polimérica. El PDMS es el polisiloxano más conocido y empleado. En particular, en el caso de PDMS los sustituyentes unidos al átomo de silicio son grupos metilos ( $CH_3$ ). La fórmula química para el PDMS es  $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$ , donde  $n$  es el número de unidades monoméricas repetidas  $[SiO(CH_3)_2]$ . Este polisiloxano en particular presenta propiedades únicas que resultan de gran interés en el ámbito comercial y tecnológico, debido a que es un polímero biológicamente inerte, permeable a los gases, con buenas propiedades eléctricas, baja energía superficial, térmicamente estable y se comporta bien en un amplio rango de temperaturas. Además, el polidimetilsiloxano 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 temperatu-

ra de transición vítrea ( $T_g$ ) de este polímero es una de las más bajas entre los materiales poliméricos. Por este motivo, los polidimetilsiloxanos 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). Estos polímeros poseen, además, buena estabilidad a la oxidación aún a moderadas temperaturas, comenzando a degradarse recién a temperaturas superiores a los 523 K. Como los polisiloxanos, el PDMS presenta las siguientes características generales:

- 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 que 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.

Todas estas características y propiedades de los polidimetilsiloxanos, así como su bajo costo, han hecho de los mismos materiales preferenciales para la elaboración de diferentes tipos de productos, que van desde artículos médicos hasta domésticos.

Sin embargo, 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 [101–103]. En estos procesos el entrecruzamiento ocurre al azar, con lo cual existen cadenas que no reaccionan o sólo lo hacen parcialmente. 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 redes.

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.

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 obtienen 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 [12, 14, 104–106], probar las diferentes teorías de elasticidad de las gomas y la contribución de los entrelazamientos en el módulo elástico [92, 107, 108]. También son utilizadas para analizar el efecto del material soluble y pendiente en la dinámica de la red.

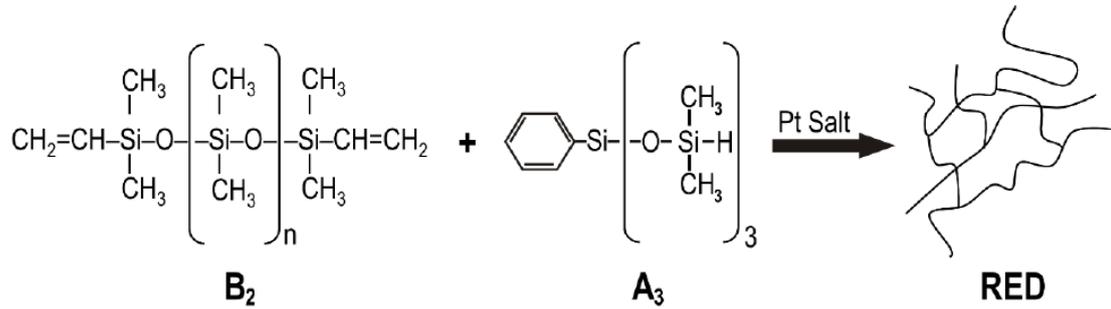


Figura 3.2: a) Representación del mecanismo de formación de redes modelo de PDMS mediante reacción de hidrosililación entre feniltris(dimetilsiloxi)silano, ( $A_3$ ), y  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetilsiloxano) ( $B_2$ ).

## 3.2. Síntesis de redes poliméricas modelo de PDMS

Redes modelos de polidimetilsiloxano (PDMS) fueron obtenidas a partir de una reacción de hidrosililación entre prepolímeros lineales terminados en grupos vinilos ( $B_2$ ), en donde los doble enlaces carbono-carbono se rompen y combinan con los grupos silanos presentes en los entrecruzantes polifuncionales ( $A$ ); esta reacción se realiza en presencia de una sal de platino (cis-diclorobis[diethyl-sulfuro]-platino[II]) usada como catalizador de la reacción [109] (Figura 3.2). En la figura 3.1 se puede ver una representación esquemática de las redes obtenidas mediante este método de síntesis.

### 3.2.1. Redes preparadas con diferentes agregados de cadenas lineales libres.

Para el estudio que se describe en el Capítulo 5, un conjunto de redes modelo de PDMS con diferentes concentraciones de cadenas lineales solubles fue obtenido por el Dr. Leandro Roth del Depto. de Ing. Química de la PLAPIQUI mediante una reacción de hidrosililación entre un prepolímero difuncional comercial  $\alpha,\omega$ -divinilpoli(dimetilsiloxano) ( $B_2$ :  $M_{wB_2} = 21300$  g/mol;  $M_w/M_n = 2.95$ ) (United Chemical Technology, Inc.) y entrecruzantes trifuncionales  $A_3$  feniltris(dimetilsiloxi)silano [37]. Las redes se prepararon adicionando pequeñas concentraciones de cadenas lineales no reactivas  $B_o$  a la mezcla reactiva (estequiométricamente balanceada) de  $B_2$  y  $A_3$  [36, 39]. Las cadenas lineales no reactivas se obtuvieron neutralizando el grupo vinilo en el extremo de cadenas monofuncionales a partir de una reacción de

hidrosililación con un agente monofuncional (pentametildisiloxano). La caracterización de masa molar de las cadenas agregadas  $B_{o,i}$  ( $i = 1, 2$ ) se listan en la Tabla 3.1. Así, el sistema  $B_2 + A_3 + B_o$  está compuesto por una red completamente reaccionada  $A_3 + B_2$ , en la cual el material pendiente presente consiste solo en grupos reaccionados parcialmente de cadenas  $B_2$  que están unidas a la red por un solo extremo, y por material soluble compuesto por precursores  $B_2$  sin reaccionar y por las cadenas agregadas  $B_o$ .

Tabla 3.1: Redes preparadas con distintas concentraciones de cadenas lineales agregadas ( $W_{B0}$ ) de distinto peso molecular.  $W_s$ : cantidad de material soluble extraído a partir de los experimentos de hinchamiento.  $\phi$ : grado de hinchamiento en tolueno.  $W_g^{sw}$ : fracción de cadenas agregadas que permanecen en la red luego de los experimentos de hinchamiento. r: imbalance estequimétrico.

Red	$M_n$ [Kg/mol]	$M_w/M_n$	r	$W_{B0}$ [g/g]	$W_s$ [g/g]	$\phi$	$W_g^{sw}$ [g/g]
B <sub>2</sub> -00	-	-	0.998	-	0.004	0.25	-
B <sub>2</sub> -B <sub>0,1</sub> -20	47.8	1.07	1.005	0.196	0.183	0.22	0.01
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -05	97.2	1.24	1.035	0.049	0.031	0.24	0.02
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -10	97.2	1.24	1.005	0.099	0.057	0.23	0.04
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -20	97.2	1.24	1.015	0.196	0.132	0.20	0.06

De modo de reducir la complejidad de los sistemas, se aprovechó la diferencia en masa molar entre las cadenas  $B_2$  que quedaron libre y las  $B_o$  agregadas para remover las cadenas solubles  $B_2$  y al mismo tiempo mantener en las redes un pequeño porcentaje de cadenas  $B_o$  agregadas dentro de las redes. De esta forma, luego de que la reacción fuera completada las redes fueron sujetas a extracción diferencial usando tolueno como solvente. La extracción de solubles se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 1 mes, y el solvente se reemplazó cada 3 días. Siguiendo la extracción, las muestras fueron pesadas y el grado de hinchamiento fue obtenido. Después las muestras fueron secadas en vacío a 40 °C hasta que el solvente fue completamente removido. Las muestras secas fueron nuevamente pesadas, y la fracción en peso  $W_s$  y el grado de equilibrio de hinchamiento  $\phi$  (fracción en volumen) fueron calculados.

El análisis de las componentes finales presentes en las redes se detalla en el Capítulo 5. Los datos de la caracterización de las redes y sus componentes se presentan en la tabla 3.1. La caracterización estructural de este conjunto de redes fue realizada por el Dr. Leandro Roth en el marco de su tesis doctoral, y sigue los lineamientos del método recursivo descrito por Miller y modificado por Sarmonia y col. [10].

### 3.2.2. Redes preparadas con bajas concentraciones de cadenas lineales pendientes de diferente peso molecular.

Como se describió arriba, este conjunto de redes modelo de polidimetilsiloxano se obtuvo mediante una reacción de hidrosililación, basada en la adición de un átomo de hidrógeno del grupo silano que pertenece a las moléculas de entrecruzante al grupo vinilo extremo de un prepolímero telequérico [39]. Para ello se usó un prepolímero difuncional,  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetilsiloxano) ( $B_2$ ) (United Chemical Technology, Inc.) y prepolímeros monofuncionales,  $\omega$ -vinil poli(dimetilsiloxano) ( $B_1$ ). Como entrecruzantes se utilizaron feniltris(dimetilsiloxi)silano trifuncionales ( $A_3$ ) y tetrakis(dimetilsiloxi)silano tetrafuncionales ( $A_4$ ). Sal de Pt se utilizó como catalizador homogéneo para la reacción de hidrosililación. Los prepolímeros  $B_1$  se sintetizaron mediante polimerización aniónica de hexametilciclotrisiloxano como fue informado en la referencia [36]. Las redes preparadas agregando pequeñas cantidades de cadenas monofuncionales  $B_1$  a la mezcla reactiva de cadenas  $B_2$  y el entrecruzante apropiado en un sistema balanceado estequiométricamente contienen cantidades controladas de cadenas pendientes [39, 93]. Un 20 % de cadenas  $B_1$  fue añadido a todas las redes con excepción de dos redes de referencia tri y tetrafuncionales sin contenido de cadenas  $B_1$ . Las cadenas difuncionales  $B_2$  tienen un peso molecular promedio  $M_{wB_2} = 23900$  g/mol. Otros parámetros relevantes de la caracterización de las redes se listan en la tabla 3.2. Las redes fueron sujetas a extracción de solubles usando tolueno como solvente, mediante un procedimiento descrito en las referencias [36, 110].

### 3.2.3. Redes con funcionalidad variable

Para la síntesis de las redes se utilizó un prepolímero difuncional comercial (United Chemical Technologies, Inc.),  $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetilsiloxano) ( $B_2$ ), y entrecruzantes de funcio-

Tabla 3.2: Redes poliméricas tri y tetrafuncionales preparadas con cadenas  $B_2$  con  $M_{nB_2} = 10800$  g/mol y aproximadamente 20 wt. % de cadenas lineales pendientes  $B_1$  de diferentes pesos moleculares. r es el imbalance estaquiométrico.

Red	Entrecruzante	r	f	$W_{B_1}$ (wt %)	$M_{nB_1}$ [g/mol]
0-F3	$A_3$	1.02	3	-	-
20-F3-B1	$A_3$	1.01	3	0.202	26700
20-F3-B2	$A_3$	1.01	3	0.201	51800
20-F3-B3	$A_3$	1.05	3	0.199	62100
20-F3-B4	$A_3$	1.04	3	0.201	92300
20-F3-B5	$A_3$	1.02	3	0.199	125000
0-F4	$A_4$	1.03	4	-	-
20-F4-B1	$A_4$	1.03	4	0.217	26700
20-F4-B2	$A_4$	1.01	4	0.203	51800
20-F4-B3	$A_4$	1.02	4	0.209	62100
20-F4-B4	$A_4$	1.04	4	0.214	92300
20-F4-B5	$A_4$	1.00	4	0.221	125000

alidad  $f = 3$  (feniltris(dimetilsiloxi)silano ( $HSi(CH_3)_2O)_3SiC_6H_5$ ,  $A_3$ ) (United Chemical Technologies, Inc.),  $f = 4$  (tetrakis(dimetilsiloxi)silano ( $HSi(CH_3)_2O)_4Si$ ,  $A_4$ ) (United Chemical Technologies, Inc.) y  $f = 8$  (octasilano POSS ( $HSi(CH_3)_2O)_4Si$ ,  $A_8$ ) (Hybrid Plastics Inc.) puros y en mezclas de los mismos en diferentes proporciones para producir redes "libres de defectos". 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 3.3. La caracterización molecular de este tipo de redes con entrecruzantes de funcionalidad mixta se detalla en el apéndice A.

### 3.2.3.1. Redes con defectos pendientes agregados

Los sistemas con defectos que consisten en cadenas poliméricas pendientes fueron preparados con la adición de prepolímeros monodispersos monofuncionales  $\omega$ -vinil PDMS ( $B_1$ ) en diferentes concentraciones. Estas cadenas fueron sintetizadas por polimerización aniónica del monómero hexametilciclotrisiloxano, como ha sido reportado previamente [39, 111]. Estas redes se alcanzaron agregando cantidades específicas de cadenas monofuncionales  $B_1$  a las mezcla en reacción de  $B_2$  y los entrecruzantes  $A_i$  apropiados, en un sistema balanceado estequiométricamente. En particular, en las redes formadas con cadenas pendientes y mezclas de entrecruzantes  $A_4$  y  $A_8$ , el peso molecular promedio ( $M_{nB_2} = 7900$  g/mol;  $M_{nB_1} = 51300$  g/mol) y polidispersividad ( $(M_w/M_n)_{B_2} = 2.40$  ;  $(M_w/M_n)_{B_1} = 1.14$ ) de los precursores bi- y mono-funcionales  $B_2$  y  $B_1$  fueron determinados mediante Cromatografía de Exclusion por Tamaño (SEC) usando tolueno como solvente. Información adicional acerca de la caracterización de los sistemas así como también la determinación estructural llevada a cabo a partir de Teoría de Campo Medio puede encontrarse en la literatura [8–10, 39]. La nomenclatura y los parámetros estructurales se presentan en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Redes con funcionalidad variable ( $f$ ), imbalance estequimétrico ( $r$ ), fracción en peso de entrecruzantes con funcionalidad variable ( $w_{A4}; w_{A8}$ ). Redes con adición de cadenas pendientes con fracción en peso variable ( $W_{B1}$ ) fueron sintetizadas usando cadenas con peso molecular fijo 51300  $g/mol$ . Aquí el peso molecular de los precursores difuncionales es  $M_{nB2} = 7900 g/mol$ .

Red	Entrecruzante	$r$	$w_{A4}$ (wt %)	$w_{A8}$ (wt %)	$f$	$W_{B1}$ (wt %)	$Mn_{B1}$ [g/mol]
0-F3-0	$A_3$	1.001	-	-	3	-	-
0-F4-25	$A_3 + A_4$	1.002	0.254	-	3.25	-	-
0-F4-60	$A_3 + A_4$	0.999	0.598	-	3.60	-	-
0-F4-75	$A_3 + A_4$	0.999	0.745	-	3.76	-	-
0-F4-100	$A_4$	1.000	1.000	-	4	-	-
0-F8-100	$A_8$	1.000	-	1.000	8	-	-
1-F8-25	$A_4 + A_8$	1.001	0.744	0.256	5	0.010	51300
5-F8-25	$A_4 + A_8$	1.000	0.752	0.248	5	0.051	51300
10-F8-25	$A_4 + A_8$	1.000	0.748	0.252	5	0.102	51300
15-F8-25	$A_4 + A_8$	1.000	0.750	0.250	5	0.149	51300

# Capítulo 4

## Experimental

Todas las mediciones presentadas en esta tesis se llevaron a cabo en un espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 equipado con un imán permanente que genera un campo magnético de 0.5 T. En este capítulo se detallan los parámetros experimentales utilizados para llevar a cabo las mediciones de las distintas secuencias de pulsos utilizadas para la medición de la Relajación Transversal de protones y de Coherencias Cuánticas Múltiples, así como también las calibraciones necesarias para la determinación de las condiciones experimentales óptimas (calibración de pulsos y calibración de temperatura).

### 4.1. Equipo

Las mediciones se realizaron en un espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 (frecuencia de Larmor de protones de 19.9 MHz), equipo que consta de un imán permanente con temperatura de estabilización de  $38.000 \pm 0.001$  °C (Figura 4.1). La forma de detección del espectrómetro es a dos canales a  $90^\circ$ , es decir, adquiere simultáneamente la señal real e imaginaria (a lo largo del eje  $x$  y del eje  $y$  del sistema rotante respectivamente). Este espectrómetro es un equipo pequeño y de fácil operación que tiene un gran potencial para control de calidad y aplicaciones industriales; por estas cualidades es que los avances en investigación para la determinación de estructura y de propiedades viscoelásticas de polímeros realizadas con este equipo pueden proveer mejores condiciones de análisis para el uso en industrias.

## 4.2. Calibración de pulsos

La calibración de los pulsos, que corresponde a determinar la duración de los pulsos de rf de ( $\pi$ ), se hace sobre un experimento de Carr Purcell con ciclado de fase MLEV-4 (ver sección 4.6.3). Para hacer estas mediciones, se pone la señal perfectamente en resonancia y luego se hace un ajuste de la fase del receptor con el fin de poner toda la señal en el canal real. En la Figura 4.2 se presentan las partes real (línea en negro) y parte imaginaria (línea en rojo) de la señal obtenida para pulsos de ( $\pi$ ) de distinta duración  $t_\pi = 4.80 \mu s$ ,  $t_\pi = 4.75 \mu s$  y  $t_\pi = 4.70 \mu s$ . La calibración se hace observando la oscilación de los puntos adquiridos para la parte imaginaria de la señal; cuando la oscilación es mínima la duración del pulso  $t_\pi$  está bien calibrada. A partir de los datos experimentales se puede ver que la duración del pulso de ( $\pi$ ) debe ser  $t_\pi = 4.80 \mu s$ . A medida que el valor del ancho del pulso  $t_\pi$  se aleja del “ideal” ( $t_\pi = 4.80 \mu s$ ), la oscilación de los puntos de la parte imaginaria de la señal (en rojo en la figura) aumenta. En la medición de la CPMG para  $t_\pi = 4.75 \mu s$ , valor de la duración del pulso que difiere del “ideal” en  $0.05 \mu s$ , ya se puede apreciar el aumento de dicha oscilación, por lo que se puede decir que la sensibilidad del experimento ante diferentes anchos de pulso es de  $0.05 \mu s$ . Al alejarse del valor “ideal” aún más, caso de  $t_\pi = 4.70 \mu s$ , la oscilación en la parte imaginaria de la señal es aún más notable como se puede ver en la Figura 4.2. Un error en la calibración de los pulsos puede generar contribuciones indeseadas a la señal de RMN, y con ello a obtener información poco confiable de las muestras estudiadas.



Figura 4.1: Espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 utilizado para realizar los experimentos.

### 4.3. Tiempo de repetición

El valor del tiempo de relajación espín-red  $T_1$  de las muestras de PDMS se estimó mediante experimentos de Inversión-Recuperación (IR). A partir de éste, se obtuvo que  $T_1$  varía entre 0.4 s y 1.5 s para temperaturas en el rango  $298 \text{ K} < T < 423 \text{ K}$ , con lo cual el tiempo entre repeticiones de los experimentos se fue variando con la temperatura entre 5 s y 15 s. Lo cual es equivalente a unos  $10 T_1$ , lo que permite una recuperación de la señal del 99.99% entre las repeticiones.

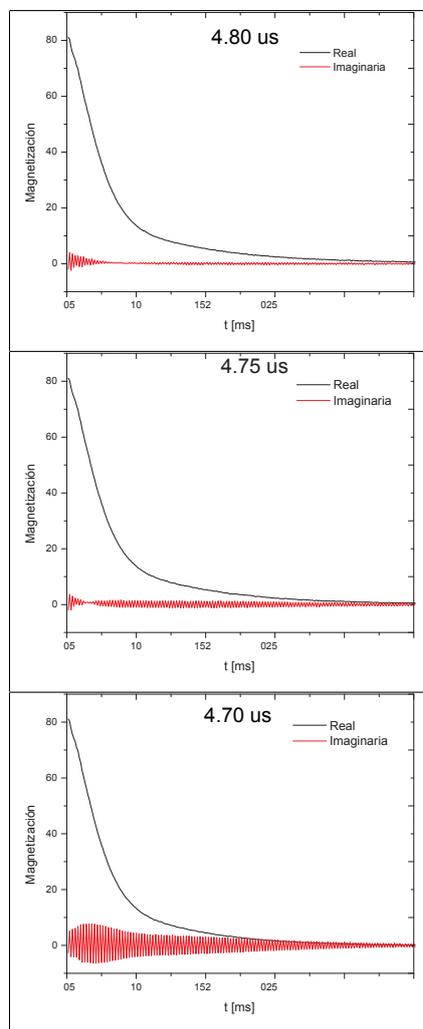


Figura 4.2: Señal obtenida mediante el experimento de Carr Purcell para distintas duraciones del pulso de  $(\pi)$ .

## 4.4. Control de temperatura

El Bruker Minispec opera a una temperatura del imán de  $38^{\circ}\text{C}$ , pero la temperatura de la muestra puede ser variada en un amplio rango. La temperatura durante los experimentos se controló con una unidad Bruker-VT3000; este equipo tiene una precisión de 0.1 K para el control de la temperatura. Un cambio abrupto en la temperatura de la muestra provoca desestabilización de la temperatura del imán, por lo que las variaciones de la temperatura se hicieron con una velocidad de 3 K/min para no afectar la temperatura del imán; al alcanzar la temperatura deseada se esperó a que el sistema se estabilizara. Para alcanzar temperaturas bajas ( $T < 300\text{ K}$ ), se suministra a la muestra gas frío de nitrógeno ( $N_2$ ), que se obtiene mediante la evaporación de  $N_2$  líquido. En este caso, la unidad BVT3000 controla la temperatura de la muestra, y la potencia del evaporador de  $N_2$ . Se trabajó con una tasa de evaporación de nitrógeno del 15 % para el rango de temperaturas  $253\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ . Para trabajar a altas temperaturas ( $300\text{ K} \leq T \leq 440\text{ K}$ ) y evitar la oxidación del equipo, se conecta el imán a un suministro de gas  $N_2$  a través del control de temperatura con un flujo de gas controlado de 1200 l/h. La estabilidad en la temperatura durante los experimentos fue mejor que 0.1 K.

### 4.4.1. Calibración de la temperatura de la muestra

El control de temperatura BVT3000 determina, entre otras cosas, la temperatura de la muestra. Sin embargo, el equipo mide la temperatura de la muestra en una región cercana a la misma; por esto, para conocer la temperatura a la que realmente estaría sistema de estudio se necesita hacer una calibración de la temperatura del equipo. Esto se hizo utilizando un termómetro patrón con termocupla, previamente calibrado. Se introdujo la termocupla en una muestra de PDMS para que tenga buen contacto térmico, cuidando que la misma no entre en contacto con el portamuestra, y se graficó la temperatura medida con el termómetro patrón en función de la temperatura de la muestra que proporciona el equipo BVT3000. De estas mediciones se hizo la curva de calibración de la Figura 4.3, para los casos en que la temperatura se regula con  $N_2$  líquido y con  $N_2$  gaseoso.

## 4.5. Condiciones experimentales

Se utilizaron muestras de PDMS de 4 mm de alto y 8 mm de diámetro aproximadamente. Las mismas se envasaron en tubos WILDMAD de 10 mm, y 7 pulgadas de largo (Z274771 – 1PAK). El tamaño reducido de las muestras, si bien implica que se necesitará un mayor número de promediación para obtener una relación señal ruido adecuada, mejora notablemente la homogeneidad de los pulsos de rf sobre el volumen de la muestra. Siendo ésta la condición para obtener resultados experimentales confiables.

## 4.6. Experimentos de Relajación Transversal en RMN

La relajación transversal de protones de RMN ha sido ampliamente utilizada para caracterizar tanto el comportamiento dinámico de redes poliméricas como sus parámetros estructurales dado que la relajación transversal de protones está determinada principalmente por la interacción dipolar. Dos de los métodos más usados para medir el decaimiento de la magnetización transversal son la secuencia de pulsos conocida como FID (Free Induction Decay) y la secuencia Eco de Espín (Eco de Hahn). Esta última logra refocalizar inhomogeneidades

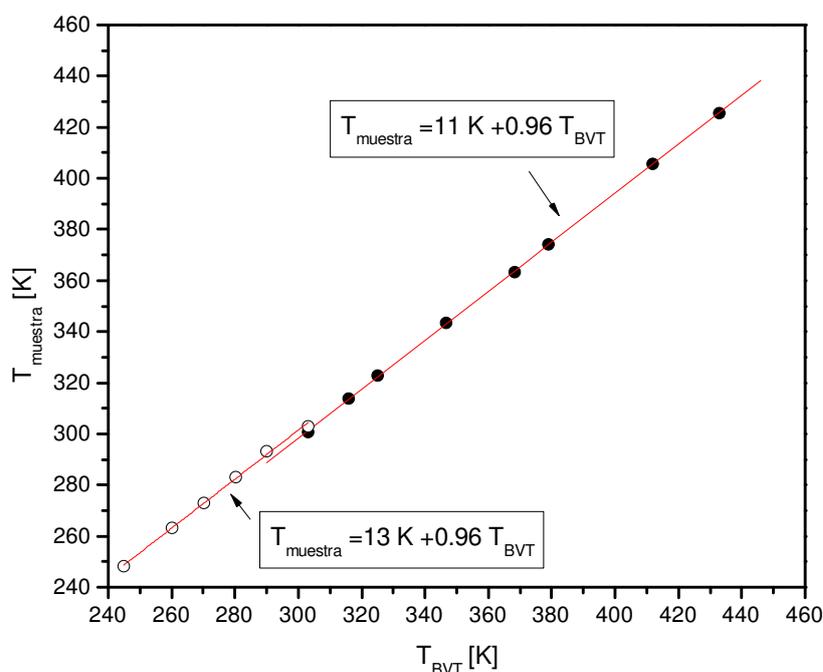


Figura 4.3: Calibración de la temperatura de la muestra. Los círculos vacíos corresponden a  $N_i$  líquido, mientras que los círculos cerrados corresponden a  $N_i$  gaseoso.

de campo que derivan en pérdidas de coherencia de las señales de RMN que ocurren por el desfase de la magnetización de los espines, y por lo tanto logra recuperar la información de las muestras presente en el decaimiento de la magnetización transversal. Basadas en este principio de reversibilidad de pérdida de coherencia, se desarrollaron otras secuencias multi-pulsos conocidas como Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) a partir de las cuales se puede obtener la misma información, pero de forma más rápida. Sin embargo, especial cuidado debe tenerse con este tipo de secuencias ya que contribuciones no deseadas pueden aparecer en algunos casos. A continuación, se presentarán las secuencias de Hahn y CPMG que han sido utilizadas durante el desarrollo de esta tesis.

#### 4.6.1. Eco de Hahn

Las inhomogeneidades de campo magnético provocan que los espines nucleares experimenten una precesión a diferentes frecuencias de Larmor dependiendo de la ubicación espacial en la muestra. Por esto, luego de la aplicación de un pulso de  $\pi/2$  la magnetización transversal se desfasará y se perderá la coherencia. En 1950 Erwin Hahn descubrió que esta pérdida de coherencia era reversible [112]. Si un tiempo  $\tau$  después de un pulso de  $\pi/2$  se aplica un pulso de  $\pi$ , se consigue una refocalización de la magnetización luego de un tiempo  $\tau$  después del último pulso que forma un eco.

Entonces, la secuencia de pulsos del eco de espín consiste en un pulso de  $\pi/2$  en la dirección  $x$  seguido de un pulso de  $\pi$  a lo largo del eje  $y$  después de un tiempo  $\tau$ , como se muestra en la figura 4.4. El efecto del pulso de  $\pi/2$  hace que la magnetización total que se encuentra inicialmente en equilibrio paralela al eje  $z$  (eje paralelo al campo magnético externo  $\mathbf{B}_o$ ) rote hasta quedar sobre el plano  $x - y$  y comience a desfasarse. Después de un tiempo  $\tau$ , durante el cual los momentos magnéticos son libres de precesar alrededor de  $\mathbf{B}_o$ , se aplica el pulso de  $\pi$ . El efecto de este pulso es llevar a los momentos magnéticos desfasados a una posición espejo en el plano  $x - z$ . Los espines continúan precesando, y esta nueva ubicación en espejo tras el pulso de  $\pi$ , hace que las componentes de la magnetización se refocalicen a lo largo de la dirección  $y$  al tiempo  $2\tau$ ; esto se conoce como *eco de espín*. Repitiendo este experimento incrementando  $\tau$ , y registrando en cada uno de éstos el máximo del eco al tiempo  $t = 2\tau$ , se puede registrar el decaimiento de la magnetización transversal independiente de las inhomogeneidades del campo magnético externo y en general de toda

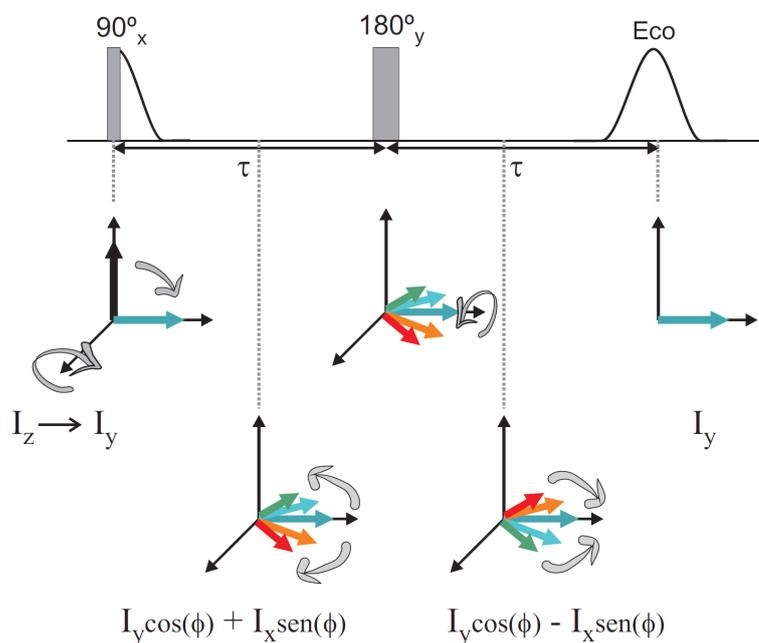


Figura 4.4: Secuencia de pulsos Eco de espín y la correspondiente evolución de la magnetización.

interacción lineal en los operadores de espín, como ser el corrimiento químico. En sistemas que solo experimentan Hamiltonianos Zeeman, la secuencia del eco de espín refocaliza todos los desfases debido a las inhomogeneidades como así también el corrimiento químico y otras interacciones heteronucleares de espines. Pero ciertas interacciones no se ven alteradas por el pulso de  $\pi$  (como es el caso de la interacción dipolar) y son las que modulan el eco.

#### 4.6.2. Secuencia Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

Como se vio en la sección anterior, el desfase debido a inhomogeneidades de campo se puede revertir al tiempo  $2\tau$  aplicando un pulso de ( $\pi$ ) que revierta la precesión de los espines. Sin embargo, esa coherencia de fase recuperada se pierde nuevamente luego de transcurrido un tiempo  $t > 2\tau$ . Sucesivas recuperaciones son posibles si en lugar de aplicar un solo pulso de ( $\pi$ ), se aplica un tren de pulsos como sugirieron Carr y Purcell en 1954 [113]. De esta manera se pueden aplicar sucesivos pulsos obteniendo así los correspondientes ecos a distintos tiempos en un único experimento. La fase con la que se aplican los pulsos de ( $\pi$ ) es crucial ya que si existen pequeños errores en los pulsos, éstos se pueden acumular a lo largo del tren de pulsos y agregar contribuciones no deseadas al decaimiento que se busca observar. Por ello, en 1958 Meiboom y Gill [114] modificaron el tren de pulsos para lograr una buena

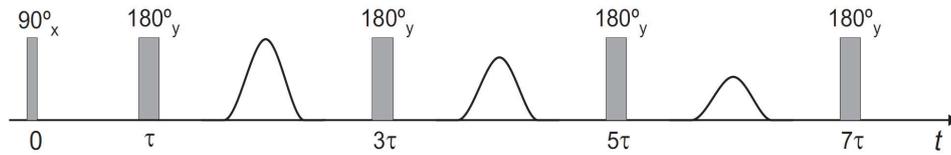


Figura 4.5: Secuencia de pulsos CPMG donde el primer pulso de  $(\pi)$  rota la magnetización al plano donde se desfazará debido a las inhomogeneidades. Mediante la aplicación de un tren de pulsos de  $(\pi)$  los desfases son revertidos y los diferentes ecos se forman a los tiempos  $t = 2n\tau$ .

compensación. Esta secuencia recibe el nombre de CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) y se presenta en la figura 4.6.2. En los subsiguientes ecos la intensidad decae y la envolvente de la señal está determinada por el valor de  $T_2$ .

La aplicación de un pulso de  $(\pi)_y$  un tiempo  $\tau$  después del pulso inicial de  $(\pi/2)_x$ , lleva a la refocalización de los espines sobre el eje  $y$ . Si aplicamos un nuevo pulso de  $(\pi)_y$  al tiempo  $t = 3\tau$ , tendremos un nuevo eco formándose a  $t = 4\tau$  con la magnetización en el eje  $y$ . Así, sucesivamente, aplicando pulsos  $(\pi)_y$  cada  $(2n + 1)\tau$ , se formarán ecos cada  $(2n + 2)\tau$  con la refocalización de la magnetización en el eje  $y$ . Adquiriendo los puntos en cada máximo del eco al tiempo  $t = (2n + 2)\tau$ , se puede registrar el decaimiento de la magnetización transversal independiente de las inhomogeneidades del campo magnético externo en un solo experimento. Esto hace que este tipo de secuencias multipulsos sean notablemente más rápidas para adquirir el decaimiento de la magnetización transversal que la secuencia Eco de Hahn. Sin embargo, como ya se dijo anteriormente, este tipo de secuencias favorecen la acumulación de errores de pulsos o efectos no deseados sobre la señal. Con el objetivo de disminuir tales efectos existen secuencias de este tipo con distintos ciclados de fase de los pulsos de  $\pi$ . En particular, en este trabajo utilizamos una secuencia que tiene un ciclado conocido como MLEV4 que se describe a continuación.

### 4.6.3. Medición de CPMG con ciclado MLEV-4

Como se dijo, las secuencias multipulsos (CPMG) tienen el mismo efecto de revertir inhomogeneidades de campo, a la vez que agilizan los experimentos. Sin embargo, al aplicar las secuencias CPMG aparecen decaimientos lentos (comparados con aquellos obtenidos con el eco de Hahn), por lo que es preciso constatar que la secuencia utilizada responda de

la misma forma que la secuencia de Hahn. Es por esto que la detección de la relajación transversal de protones se realizó mediante una secuencia CPMG con un tren de pulsos de  $(\pi)$ . Cada bloque de pulsos de  $(\pi)$  consta de  $n$  unidades de cuatro pulsos de  $\pi$ , cada uno de los cuales tiene una fase bien definida por el ciclado de fases conocido como MLEV4. La adquisición se hace para cada refocalización de la señal, entre pulsos de  $(\pi)$ . De esta forma, el tren de pulsos de  $\pi$  se puede representar de la siguiente forma

$$\left(\frac{\pi}{2}\right) - \tau/2 - [\pi_{\pm y} - \tau/2 - adq - \tau/2 - \pi_{\pm y} - \tau/2 - adq - \tau/2 - \pi_{\mp y} - \tau/2 - adq - \tau/2 - \pi_{\mp y} - \tau/2 - adq - \tau/2]_n$$

Esto indica que los primeros dos pulsos de  $\pi$  de la unidad se aplican sobre el eje  $y$  y los últimos sobre el eje  $-y$ . En el siguiente paso del experimento, los dos primeros pulsos se aplican sobre el eje  $-y$  mientras que los últimos se aplican sobre el eje  $y$ . Las fases de los dos primeros pulsos y los dos últimos de la unidad se van alternando en cada paso del experimento. Este ciclado de fases de la CPMG es conocido como MLEV4. Además, para todas las mediciones de relajación transversal se usó un número de bloques  $n = 64$ , lo cual determina la cantidad de puntos que se van a adquirir.

Se verificó mediante experimentos que la secuencia con este ciclado de fase responde de la misma forma que la secuencia del eco de Hahn (Figura 4.6). En la figura también se presentan los datos obtenidos a partir de la medición con la secuencia CPMG con fases de los pulsos de  $(\pi)$  iguales a  $y$ , y con datos obtenidos para una secuencia Carr-Purcell de pulsos compensados, en la cual el pulso de refocalización  $(\pi)$  del experimento de espín eco de Carr Purcell es reemplazado por tres pulsos compuestos,  $(\pi/2)_x(\pi)_y(\pi/2)_x$ , que compensa los efectos en los errores de pulsos debido a inhomogeneidades espaciales del campo de radiofrecuencias [115]. Los experimentos de CPMG con ciclado MLEV4 y pulsos compuestos se repitieron para diferentes tiempos de eco ( $\tau_e = 80\mu s$ ,  $\tau_e = 100\mu s$  y  $\tau_e = 200\mu s$ ).

El uso del ciclado MLEV4 elimina los ecos estimulados y compensa imperfecciones de los pulsos. Se puede interpretar la secuencia MLEV4 si se observan las fases involucradas en la misma, los primeros dos pulsos de  $(\pi)$  tienen fases en el eje  $y$ , generando un eco estimulado con fase positiva. El siguiente pulso de  $(\pi)$  tiene fase en  $-y$ , y por lo tanto la fase del eco estimulado que se forma como consecuencia de aplicar el segundo y el tercer pulso va a ser con fase negativa e interferirá destructivamente con el eco normal para ese tiempo.

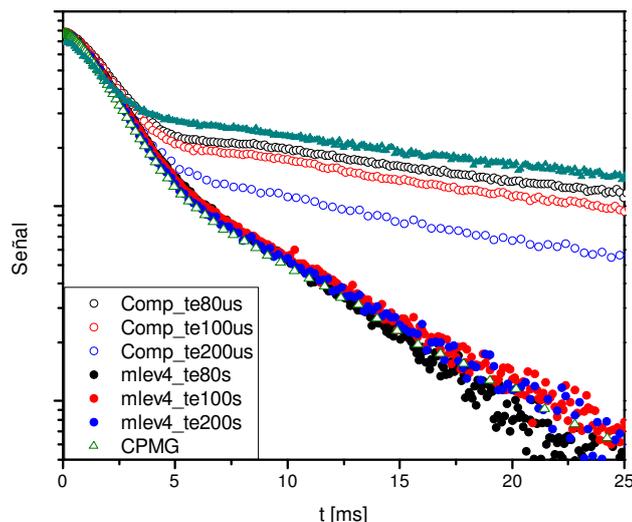


Figura 4.6: Comparación del experimento de la secuencia de Hahn (triángulo completos), de la secuencia MLEV4 (círculos llenos), de la secuencia CPMG (triángulos vacíos) y de la secuencia de pulsos compuestos (círculos vacíos). Las mediciones con la secuencia con ciclado MLEV4 y de pulsos compuestos se realizaron para cuatro valores distintos del tiempo de eco. Notar que el decaimiento obtenido mediante la secuencia MLEV4 para los distintos tiempos de eco coincide con el correspondiente al eco de Hahn.

De esta manera, con la elección de fases propuesta, los ecos estimulados se irán anulando y no se observará su influencia al aplicar esta secuencia en la medición de la señal [116]. De estas observaciones, y de que esta secuencia genera la misma señal que la secuencia del Eco de Espín, se deduce que la secuencia multipulsos tiene el ciclado de fases MLEV4 es apropiada para medir la relajación transversal de protones en redes poliméricas. De estas observaciones se deduce que ésta es la secuencia multipulsos apropiada para medir el tiempo de relajación espín-espín y el intercambio entre las cadenas poliméricas, sin medir contribuciones extra. Los parámetros experimentales utilizados son  $\tau_e = 100\mu\text{s}$ ,  $n = 64$ , número de adquisiciones = 64 y  $rd = 5$  s. La realización de este experimento tiene una duración menor a 6 minutos, a diferencia de un experimento de Hahn que puede demorar en medir el mismo rango temporal, para un tiempo de eco de  $\tau_e = 100\mu\text{s}$ , número de adquisiciones = 64 y  $rd = 5$  s aproximadamente 20 minutos.

Para obtener información sobre las muestras de PDMS se ajustaron los datos obtenidos con la ecuación 4.4 descrita en la sección 4.6.4.

#### 4.6.4. Análisis de la relajación de la magnetización transversal

Como consecuencia de la dinámica molecular los campos locales  $B_{loc}$  producidos por los cambios en la interacción dipolar generan una dispersión en las frecuencias de precesión de los espines  $\omega = \gamma B_{loc}$ . Dependiendo de la frecuencia del movimiento molecular y de la escala temporal de los experimentos, el campo local puede ser total o parcialmente promediado. El ancho de línea de la distribución de frecuencias en ausencia de movimientos moleculares ( $\Delta\omega_{estat}$ ) y el tiempo de correlación de las fluctuaciones de las interacciones  $\tau_c$ , son dos parámetros utilizados para clasificar los movimientos moleculares.

En el límite de promediación completa por movimientos ( $\Delta\omega_{estat}\tau_c \ll 1$ ), la relajación transversal aparece influenciada por interacciones seculares (que varían lentamente) cuando  $\omega_o\tau_c \gg 1$ ; mientras que para la condición  $\omega_o\tau_c \ll 1$  la relajación transversal se ve afectada por interacciones tanto seculares como no seculares (que varían rápidamente). La tasa de fluctuación de las interacciones de espines es alta comparada con la tasa de relajación transversal, y la teoría de Bloch-Wangsness-Redfield (BWR), o equivalentemente la BPP, es considerada.

Para grandes sistemas de espines, en el límite de red rígida ( $\Delta\omega_{estat}\tau_c \gg 1$ ) la relajación transversal está determinada por las interacciones seculares de espín que bajo esta condición tienden a ser cuasi-estacionarias en la escala temporal de RMN. En este caso, la teoría adecuada para describir la relajación transversal es el formalismo de Anderson-Weiss (AW).

Por otro lado, la condición  $\Delta\omega_{estat}\tau_c \approx 1$  define los movimientos intermedios entre los límites de la promediación por movimientos y red rígida. Aquí la relajación transversal está gobernada por términos seculares de las interacciones entre espines, y las fluctuaciones no son lo suficientemente rápidas para promediar la interacción dipolar. Esta situación también es descrita por el formalismo de AW.

Así, la relajación transversal está determinada a) por las interacciones seculares y no seculares bajo la condición  $\Delta\omega_{estat}\tau_c \ll 1$ ; y b) solo por el movimiento secular cuando  $\Delta\omega_{estat}\tau_c \gg 1$ . Esta última situación es la que describe el formalismo de AW [117]. Los polímeros, cristales líquidos y algunos otros casos son sistemas de espines con promediación por movimiento parcialmente completa o parcialmente incompleta que ocurren en el régimen b). Esta situación es el resultado de movimientos altamente anisotrópicos en las redes poliméricas debido a puntos de entrecruzamiento ya sea químicos como físicos.

Un problema fundamental en el análisis de los datos de relajación es la elección de la función de ajuste apropiada. Mediante la deconvolución de los datos se puede obtener información acerca del número y la cantidad de componentes presentes en el material y sus tiempos de relajación. A partir del enfoque clásico de RMN, se considera que tanto la relajación longitudinal como transversal evolucionan con un comportamiento exponencial que es incorporado a través de las ecuaciones de Bloch. Por otro lado, usando mecánica cuántica, la teoría de Bloch-Wangsness-Redfield (BWR) también predice un decaimiento exponencial de la magnetización transversal, sin embargo en este caso la hipótesis inicial considera solo los movimientos moleculares más rápidos que promedian a cero el acoplamiento dipolar. El formalismo de Andersson-Weiss (AW) demuestra que en el caso de materiales rígidos, en los cuales la interacción dipolar es sólo parcialmente promediada, la relajación transversal presenta un comportamiento Gaussiano.

#### 4.6.4.1. Decaimiento de la magnetización transversal

La relajación transversal en condiciones de *motional narrowing* incompleto en sistemas de muchos espines, puede ser tratada a partir de la aproximación del Anderson-Weiss [117]. En esta aproximación, los cambios en la fase de precesión causadas por las interacción entre los diferentes pares de espines se asumen bajo las condiciones del *Teorema Central del Límite*. Esto es, la distribución de los campos locales que experimentan los espines  $B_{loc}$ , por lo tanto la distribución de los *offset* en frecuencia  $\omega = \gamma B_{loc}$ , y de esta forma la distribución de los cambios en la fase acumulada durante un determinado intervalo temporal  $t$ , puede describirse a partir de una función Gaussiana. Bajo esta aproximación la relajación de la magnetización transversal  $M(t)$  está dada por [71, 118, 119]

$$M(t) = M_o \exp \left( \int (t - \tau) G_\omega(\tau) d\tau \right) \quad (4.1)$$

con función autocorrelación  $G_\omega(\tau) = \langle \omega(t) \cdot \omega(t + \tau) \rangle$ . Bajo la condición de que existen movimientos anisotrópicos pequeños rápidos ( $\tau_f$ ) e isotrópicos más lentos ( $\tau_s$ ), la función autocorrelación queda

$$G_\omega(\tau) = M_2^{estat} [(1 - q) \exp(-t/\tau_f) q + q \exp(-t/\tau_s)] \quad (4.2)$$

Asumiendo que  $\tau_f \ll \tau_s$ , siendo  $t$  el tiempo de medición del experimento,  $M_2^{estat}$  el

segundo momento de una red rígida y para valores pequeños del parámetro de anisotropía  $q$  (que está garantizada en la práctica,  $q \approx 10^{-4}$  para gomas naturales [119]), el decaimiento queda expresado por

$$M(t) = M_o \exp \left[ -\frac{t}{T_2} - qM_2^{estat} \tau_s^2 f\left(\frac{t}{\tau_s}\right) \right] \quad (4.3)$$

donde  $1/T_2 = M_2^{estat} \tau_f$  y  $f(t/\tau_s) = \exp(-t/\tau_s) + t/\tau_s - 1$ .

#### 4.6.4.2. Influencia de defectos relajados: extremos libres de cadenas pendientes y libres

En una muestra real, además de las cadenas elásticamente activas coexisten defectos tales como cadenas pendientes y libres. De esta forma, desde el punto de vista de RMN, los polímeros son considerados materiales que presentan comportamientos tanto de sólidos como de líquidos. El comportamiento tipo líquido (con tiempos de correlación  $\tau_f \approx 10^{-9}$ s) está asociado a la dinámicas moleculares rápidas responsables de promediar a cero el acoplamiento dipolar. El comportamiento tipo sólido es una consecuencia de la anisotropía de los movimientos debida a restricciones topológicas y puntos de entrecruzamiento químico. Mientras más alto sea el grado de entrecruzamiento, los movimientos moleculares se ven más restringidos (movimientos lentos con tiempo de correlación  $\tau_s \approx 10^{-3}$ s). Esto conduce a un acoplamiento dipolar muy alto que no se promedia a cero. En consecuencia, a medida que el acoplamiento dipolar residual aumenta los espines se desfazan más rápido y la magnetización transversal decae en menos tiempo.

La suma de las contribuciones tipo líquido y tipo sólido, esto es de movimientos isotrópicos y anisotrópicos (contribución elástica), da un decaimiento de la magnetización descrito por un lado por la teoría BPP y por el otro por el formalismo de AW,

$$M(t)/M(t=0) = \omega_e \exp\left(-\frac{t}{T_2} - qM_2^{estat} \tau_s^2 \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) + \frac{t}{\tau_s} - 1\right]\right) + \omega_d \exp\left(\frac{t}{T_2}\right) \quad (4.4)$$

Aquí  $\omega_e$  y  $\omega_d$  son la fracción de material que contribuye elásticamente a la señal de RMN y de material que tiene una contribución de tipo líquido en la señal de RMN (ver Figura 4.7). Como se mencionó antes, es importante notar que para la escala temporal de los experimentos de RMN los entrelazamientos físicos e interacciones topológicas se comportan como puntos

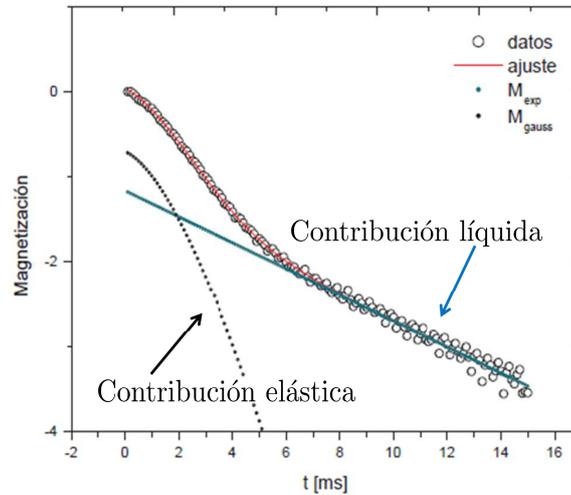


Figura 4.7: Los datos de una señal típica de relajación transversal, con el ajuste a la función 4.4. La línea punteada negra corresponde a la contribución gaussiana, de tipo elástica a la señal de RMN; mientras que la línea azul corresponde a la contribución exponencial que refleja contribuciones de tipo líquido a la señal de RMN.

de entrecruzamiento haciendo que las cadenas que se encuentran entre ellos se comporten elásticamente y contribuyan a la fracción de material elástico  $w_e$  que contribuye a la señal de RMN. Por esta razón, solo las partes de los defectos, cadenas pendientes o libres, que no se encuentren entrelazadas (relajadas) van tener una contribución de tipo líquido a la magnetización transversal. En consecuencia, la contribución elástica puede provenir de cadenas conectadas por ambos extremos a la red, partes de defectos sin relajar en la escala temporal de los experimentos de RMN como partes de cadenas pendientes y libres entrelazadas, o cuyos movimientos se ven restringidos por las interacciones topológicas [26, 31, 99].

Los porcentajes de estos defectos que contribuyan elásticamente han sido descritos mediante varias teorías de dinámica de polímeros, y dependen de la escala temporal (o equivalentemente de la temperatura), y del tipo de defecto, entre otras cosas. Como se describieron en la sección 2.3.

## 4.7. Experimento de Coherencias Cuánticas Múltiples

Un método de cuantificación confiable para la determinación de la constante de acoplamiento residual homonuclear  $D_{res}$  en redes poliméricas es el experimento de Coherencias

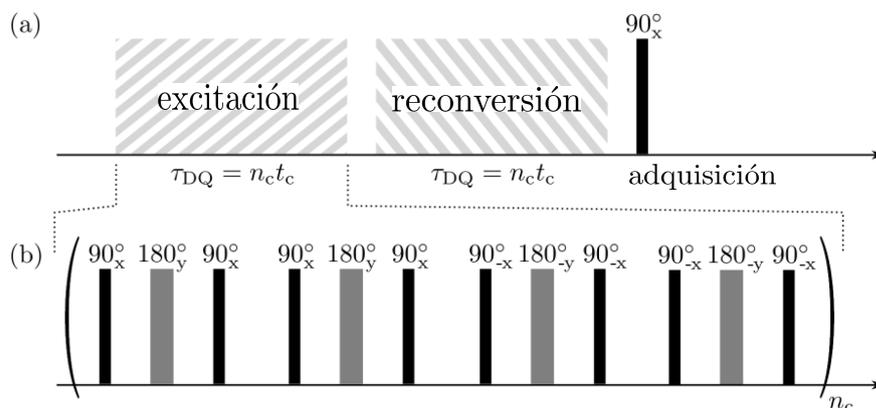


Figura 4.8: (a) Representación esquemática de un experimento de coherencia cuántica múltiple. b) Un ciclo de la secuencia de pulsos particular utilizada para excitación y reconversión de coherencias cuánticas múltiples

cuánticas múltiples en protones (MQ). En los últimos años Saalwächter y colaboradores han demostrado en varios trabajos cuán robusta es esta técnica, al mismo tiempo que han obtenido importante información acerca de los sistemas poliméricos con los que han trabajado, aportando ampliamente al desarrollo en el campo de la ciencia de polímeros.

Este experimento se basa en la excitación de coherencias entre dos o más espines acoplados dipolarmente, y provee una forma para medir la constante de acoplamiento entre estos, sin perturbar el estado y de forma selectiva. Las coherencias entre estados de espines que difieren en más de una unidad en sus números cuánticos magnéticos  $m$  se denominan Coherencias Cuánticas Múltiples. Estas coherencias son en principio no observables, y por lo tanto deben ser detectadas de forma indirecta, filtrando a partir de ciclados de fase específicos para luego convertirlas en magnetización observable. Las etapas típicas de un experimento de MQ se muestran en la figura 4.8.a). La idea en común detrás de los experimentos de mediciones de coherencias cuánticas múltiples es aplicar una secuencia de pulsos que consta de una parte: de *excitación*, en la que se construyen los órdenes de coherencia que se deseen observar, manipulando pulsos y evoluciones. Una parte de *evolución* bajo el hamiltoniano del sistema. Una parte de *reconversión* que convierte las coherencias excitadas en magnetización observable. Finalmente, una parte de *detección* en la que se mide la magnetización transversal en función del tiempo.

La secuencia de pulsos que se presenta en la figura 4.8.b) es una secuencia adaptada de la

secuencia originalmente propuesta por Baun-Pines, que se caracteriza en generar un hamiltoniano dipolar promedio puramente de coherencias dobles que excita solo las coherencias pares [72, 120]. Durante la aplicación de esta secuencia se asume que el sistema evoluciona con ese hamiltoniano y los espines se correlacionan. Esta correlación depende tanto del tiempo de evolución del sistema bajo este hamiltoniano como de la fuerza de la interacción dipolar residual entre los espines nucleares,  $D_{res}$ . La intensidad de la señal obtenida asociada a las distintas coherencias excitadas se obtiene en función del tiempo  $\tau_{DQ}$  incrementando el tiempo entre pulsos. Como se indica en la figura 4.8,  $n_c$  y  $t_c$  corresponden al número de ciclos y el tiempo de un ciclo respectivamente. En este trabajo la secuencia se aplicó fijando  $n_c = 2$  y variando  $t_c$ . Los tiempos de la secuencia están dados por  $\Delta_1 = t_c/24 - t_p/2$  y  $\Delta_2 = t_c/12 - 3t_p/2$ , donde  $t_p$  es la duración del pulso de  $(\pi/2)$ . La selección de las coherencias dobles se realizó usando un ciclado de fases de 4 pasos para la fase  $\phi_o$  del período de reconversión ( $\Delta\phi_o = 0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ ) mientras se va invirtiendo la fase del receptor para adquisiciones alternantes. Además, se incluye CYCLOPS en los pulsos de lectura de  $(\pi/2)$  después del tiempo  $t_d$  de espera de desfase opcional (que en este trabajo es nulo) que generan un ciclado de fase de 16 pasos <sup>1</sup>.

El ciclado aplicado de 4 pasos genera dos señales distintas, estas son, una curva de coherencias dobles conocida como *build-up* ( $S_{DQ}(\tau_{DQ})$ ) y una curva de referencia ( $S_{ref}(\tau_{DQ})$ ). Curvas típicas de estas señales se muestran en la Figura 4.9. La curva  $S_{DQ}(\tau_{DQ})$  tiene todas las contribuciones de órdenes cuánticos  $4n + 2$ . Sin embargo, la pendiente inicial de esta función que va creciendo está dominada por coherencias dobles, como ha sido demostrado a partir de experimentos de conteo de espín y simulaciones numéricas [72, 120]. Los órdenes cuánticos más altos solo contribuyen mínimamente a tiempos de evolución  $\tau_{DQ}$  largos: esto justifica la nomenclatura de *coherencias dobles* (DQ) utilizada a lo largo de este trabajo. Esta señal abarca toda la información estructural de las cadenas poliméricas y por lo tanto de la constante de acoplamiento dipolar  $D_{res}$  y su distribución. Por otro lado, la señal de referencia  $S_{ref}(\tau_{DQ})$  comprende contribuciones de todos los órdenes cuánticos  $4n$  de las

---

<sup>1</sup>El ciclado CYCLOPS (CYCLically Ordered Phase Sequence) se utiliza para evitar errores en la detección en cuadratura, y se consigue adquiriendo cuatro escanes en los cuales se va incrementando  $90^\circ$  la fase tanto en el pulso como en el receptor, tal que las componentes real e imaginaria de la magnetización son adquiridas de la misma manera en ambos canales.

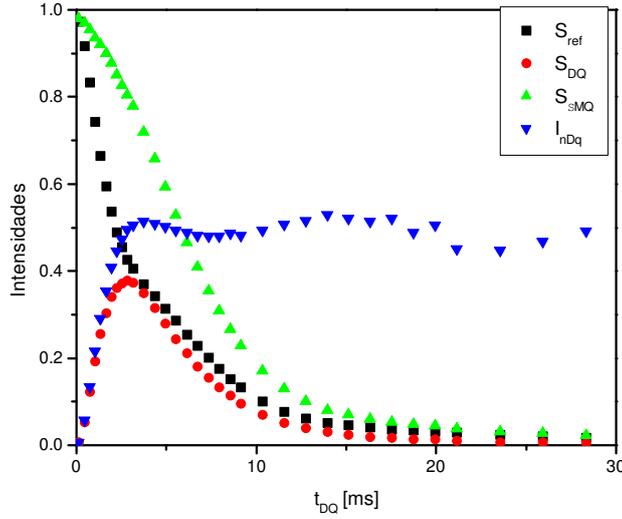


Figura 4.9: Intensidades típicas obtenidas a partir de los experimentos de DQ RMN,  $S_{DQ}$  y  $S_{ref}$ . Así como también la suma de las intensidades  $S_{\Sigma MQ}$ , y la intensidad normalizada  $I_{nDQ}$

cadena polimérica acoplada dipolarmente así como también de las componentes desacopladas de la red tales como defectos de la red con movimientos isotrópicos (cadena libre y pendiente relajada). En redes poliméricas estos últimos representan los defectos que no contribuyen elásticamente a la señal, y están caracterizados por un decaimiento exponencial en comparación con componentes acopladas de la red [121]. Esto permite una identificación cuantitativa confiable de los defectos de la red. Este decaimiento a tiempos largos está dominado por una relajación del tipo  $T_2$  causada por la dinámica lenta, e influenciada también por procesos de relajación  $T_1$  e imperfecciones experimentales. Cuando se grafica la resta entre  $S_{ref}(\tau_{DQ}) - S_{DQ}(\tau_{DQ})$ , se amplifica este comportamiento permitiendo así una identificación cuantitativa y sustracción de la contribución de los defectos de la red de la intensidad de referencia  $S_{ref}$  (detalles aparecen en [24]).

La suma de intensidades  $S_{\Sigma MQ} = S_{ref} + S_{DQ}$ , que es una señal que refocaliza completamente la interacción dipolar, decae debido a procesos incoherentes, esto es, movimientos moleculares en la escala temporal del experimento e imperfecciones experimentales en la aplicación de la secuencia de pulsos [72]. Tanto la intensidad DQ como la intensidad de referencia, luego de la sustracción de las contribuciones no acopladas, están sujetas a los mismos efectos de relajación. El efecto de estas relajaciones aparentes puede ser removido mediante un procedimiento de normalización de la curva  $S_{DQ}(\tau_{DQ})$ . Esto se consigue mediante la división punto a punto de la señal  $S_{DQ}(\tau_{DQ})$  por la suma de las contribuciones

$S_{\Sigma MQ}$ . La intensidad DQ normalizada  $I_{nDQ}$ , luego de la sustracción de las contribuciones de las componentes de la red con movimientos isotrópicos, está dominada puramente por interacciones dipolares de pares de espines que están relacionandas con la estructura de la red.

$$I_{nDQ} = \frac{S_{DQ}}{S_{\Sigma MQ} - S_{defectos}} = \frac{S_{DQ}}{S_{ref} + S_{DQ} - S_{defectos}} \quad (4.5)$$

De esta forma, la intensidad DQ normalizada  $I_{nDQ}$  es independiente de los efectos de relajación y debe alcanzar un plateau a tiempos largos con valor de 0,5, ya que  $S_{DQ}$  contiene solo la mitad de los números cuánticos excitados  $(4n + 2)$ .

El plateau de  $I_{nDQ}$  solo se observa luego de una determinación y sustracción correctas de los defectos elásticamente inefectivos, siendo esto una prueba para su cuantificación precisa.

#### 4.7.1. Sustracción de contribución de defectos

Usualmente, la dinámica de componentes tales como cadenas pendientes cortas o cadenas libres es usualmente isotrópica en escalas temporales cortas, por lo que no presentan acoplamientos dipolares residuales. Estas partes de la red son, por lo tanto, detectadas solo en el experimento de referencia, y generan decaimientos lentos en la señal de referencia a tiempos largos. Como ya se dijo, para que el procedimiento de normalización sea eficaz y se observe una intensidad del plateau de un 50 % para  $I_{nDQ}$ , es necesario remover estas contribuciones mediante un ajuste y sustracción correctos de estas colas. Estos comportamientos isotrópicos son modelados por decaimientos exponenciales, como se mencionó en la sección 4.6.4.2. Estas colas exponenciales en la señal de referencia  $S_{ref}$  son fácilmente identificables en la resta  $S_{ref} - S_{DQ}$  (en la cual se acentúa el decaimiento exponencial). Este truco se basa en que  $S_{ref} = S_{DQ}$  a tiempos largos. Ajustando por una función del tipo  $w_{def} \exp(-2\tau_{DQ}/T_{2def})$  se obtiene la contribución de las componentes con movimientos isotrópicos. Por lo que, la intensidad DQ normalizada  $I_{nDQ}$  quedaría

$$I_{nDQ} = \frac{S_{DQ}}{S_{ref} + S_{DQ} - w_{def} \exp(-2\tau_{DQ}/T_{2def})} \quad (4.6)$$

La fracción aparente de defectos de la red no acoplados,  $w_{def}$ , obtenida mediante los experimentos de RMN pueden mostrar una dependencia significativa con la densidad de puntos de entrecruzamiento y particularmente con la temperatura [122]. Esta dependencia

con la temperatura está relacionada a la relajación terminal de estructuras largas o complejas que es lenta para la escala temporal de los experimentos de RMN que ronda los milisegundos (que corresponde a procesos de relajación mecánica lenta en redes imperfectas). La fracción de defectos en las redes de esta forma puede ser ampliamente subestimada. Esta fracción debería ser equivalente a  $w_d$  obtenida mediante los experimentos de Relajación Transversal, como se describe en la sección 4.6.4.2.

### 4.7.2. Obtención de la constante de acoplamiento dipolar residual

#### $D_{res}$

La curva DQ normalizada  $I_{nDQ}$  es independiente de los efectos de relajación relevantes para RMN y posee la información estructural de las redes poliméricas. Esta información se obtiene en la forma de acoplamientos dipolares residuales,  $D_{res}$ , al ajustar la curva  $I_{nDQ}$  por la función apropiada. La función de ajuste comúnmente usada está basada en la aproximación estática del segundo momento, provee un  $D_{res}$  aparente y está limitada a la parte inicial de la curva  $I_{nDQ}$  [24].

$$I_{nDQ}(D_{res}, \tau_{DQ}) = 0.5(1 - \exp(-\frac{2}{5}D_{res}^2\tau_{DQ}^2)) \quad (4.7)$$

Sin embargo, la anisotropía en las fluctuaciones de las cadenas poliméricas con los extremos fijos, al menos en la escala temporal de RMN, está determinada por la separación espacial de los extremos y por lo tanto es dependiente de la longitud de esos segmentos de las cadenas. Usualmente estas últimas presentan distribución de tamaños de los segmentos y por lo tanto una curva de coherencias es una superposición de todos los acoplamientos residuales entre pares de espines de la red investigada. En el caso en que estas distribuciones son angostas ( $\sigma_G/D_G < 0.3$ ), se puede asumir que la forma de la distribución es Gaussiana [24], por lo que los datos se pueden ajustar a la ecuación siguiente

$$I_{nDQ}(D_G, \sigma_G, \tau_{DQ}) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\exp(-\frac{\frac{2}{5}D_G^2\tau_{DQ}^2}{1+\frac{4}{5}\sigma_G^2\tau_{DQ}^2})}{\sqrt{1+\frac{4}{5}\sigma_G^2\tau_{DQ}^2}} \right) \quad (4.8)$$

Mediante esta aproximación se pueden obtener la constante de acoplamiento dipolar residual aparente  $D_G$  y su desviación estándar  $\sigma_G$ .

En redes poliméricas el valor  $D_{res}$  es directamente proporcional a la densidad de puntos de entrecruzamiento, y por lo tanto, vinculado a  $M_c$  [123].

### 4.7.3. Medición de Coherencias Cuánticas Múltiples

La selección de coherencias cuánticas múltiples con bloques de selección y recuperación de igual duración  $\tau_{DQ} = n_c \tau_c$  se realiza con la secuencia de pulsos que se describe en la figura 4.8 [24]. Los bloques de excitación y reconversión se generan a partir de la repetición  $n_c$  veces de un esquema de ocho pulsos de  $(\pi/2)$ , junto con la introducción de cuatro pulsos de  $(\pi)$  por bloques que compensan imperfecciones de los pulsos y frecuencia. En los experimentos realizados en este trabajo, se tomó  $n_c = 2$  que se considera el valor óptimo para trabajar en equipos de campo bajo. Los efectos de pulsos finitos (pulsos con duración) son considerados escalando con un factor dependiente del tiempo de pulsado  $\zeta = 1 - 12t_p/t_c$ , donde  $t_p$  es la duración del pulso de  $(\pi/2)$ . Por lo tanto, las coherencias son excitadas con un tiempo variable  $\tau_{DQ} = \zeta n_c \tau_c$ .

Una vez obtenido el conjunto de datos  $S_{ref}$  y  $S_{DQ}$ , y realizada la sustracción apropiada de la contribución de defectos a la señal de referencia  $S_{ref}$  como se detalla en la sección 4.7.1, la curva normalizada  $I_{nDQ}$  refleja las interacciones dipolares de las componentes de la red que presentan contribuciones elásticas a la escala temporal del experimento y usualmente las interacciones dipolares residuales son evaluadas al ajustar a  $I_{nDQ}$  una función distribución al primer crecimiento de  $I_{nDQ}$  ( $I_{nDQ}(\tau_{DQ} < 0.45)$ ), que asume una distribución gaussiana de los acoplamientos dipolares descrita por la ecuación 4.8. Las redes poliméricas con distribución espacial inhomogénea de puntos de entrecruzamiento presentan un ancho en la distribución de constantes de acoplamiento. Para anchos de distribución relativos  $r_G = \sigma/D_{res} \geq 0.3$  el crecimiento inicial de  $I_{nDQ}$  no está bien descrito por la función de ajuste Gaussiana. Por lo que la ecuación 4.8 solo provee un estimativo de la constante de acoplamiento promedio [124].

## Capítulo 5

# Relajación Dinámica en redes modelo de PDMS

Como se ha mencionado, en particular, en redes poliméricas los parámetros estructurales más relevantes para dichas descripciones, aquellos que dictan su comportamiento viscoelástico, son el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento  $M_c$  (inversamente proporcional a la densidad de puntos de entrecruzamiento), la funcionalidad de las redes, la fracción en volumen del material elásticamente activo, los defectos topológicos (lazos, material pendiente y material soluble), y los efectos de entrelazamiento. A lo largo de esta tesis hemos avanzado en el análisis de la contribución de estos distintos parámetros tanto a la elasticidad como a la relajación y disipación de las redes poliméricas.

En este capítulo, nos centramos en el estudio de los efectos de la presencia de defectos sobre las propiedades de las redes. Como se ha mencionado, existen tres tipos de defectos fundamentales que pueden generarse durante la síntesis de redes poliméricas: lazos (loops), cadenas pendientes (unidas a la red por un solo extremo) y cadenas libres (no conectadas a la red). Recientemente, Zhong y colaboradores [33], introdujeron una teoría que describe la contribución de defectos tipo lazos a las propiedades mecánicas de redes poliméricas en sistemas con bajos contenidos de lazos. Aquí, nos conciernen los efectos que tiene la presencia de los otros dos tipos de defectos que se nombraron arriba: material pendiente y material soluble. El camino que se ha decidido tomar para entender los comportamientos de este tipo de componentes de las redes, busca entender primeramente cómo es que estos defectos contribuyen a la elasticidad y de qué manera esta contribución está vinculada al proceso de

relajación dinámica de estos defectos, principalmente descrita en la sección 2.3.

Aquí se presentan los resultados de un estudio de dominio temporal de RMN realizado sobre redes poliméricas modelo con contenido variable de cadenas lineales libres por un lado, y redes con bajo porcentaje de cadenas lineales pendientes de diferente peso molecular por otro. Se utilizaron redes poliméricas modelo con el fin de evaluar diferentes teorías de dinámica de polímeros que buscan describir los procesos de relajación de las cadenas lineales libres y pendientes presentes en redes poliméricas. Haciendo uso de la simplicidad termoreológica de los polímeros de polidimetilsiloxano, se utilizó el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS) para expandir la escala temporal de exploración de RMN por dos órdenes de magnitud y de esta forma evaluar la relajación de los defectos atrapados transitoriamente en las redes. La teoría del modelo del tubo fue empleada para cuantificar las contribuciones elásticas a la relajación transversal de protones por RMN, de los defectos presentes en las redes y a partir de esto describir la arquitectura de las mismas.

## 5.1. Introducción

Estudios preliminares en redes modelo de PDMS realizados por Vega y colaboradores [31], mostraron que las mediciones de relajación de protones subestimaban la fracción en masa del material pendiente  $W_p$  presente en las redes, al observar las diferencias entre los resultados obtenidos a partir del ajuste del decaimiento de la señal de RMN por la ecuación 5.1 (ver sección 4.6.4) para  $\omega_d$  y los resultados obtenidos mediante cálculos de Teoría de Campo Medio (CM).

$$M(t)/M(t=0) = \omega_e \exp\left(-\frac{t}{T_2} - qM_2\tau_s^2\left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) + \frac{t}{\tau_s} - 1\right]\right) + \omega_d \exp\left(\frac{t}{T_2}\right) \quad (5.1)$$

Al introducir una modificación en los cálculos recursivos de la Teoría de Campo Medio para estimar la cantidad de entrelazamientos en los cuales una cadena pendiente está involucrada, encontraron que dichos entrelazamientos actúan como puntos de entrecruzamiento temporarios contribuyendo elásticamente a la señal de relajación transversal de protones de RMN. De la misma forma, años más tarde Acosta y colaboradores [26] observaron que debido a que la relajación de moléculas ramificadas es muy lenta, la porción sin relajar de la cadena pendiente, que se encuentra cercana al punto de unión con la red presenta un acoplamiento dipolar residual promedio distinto de cero equivalente al de cadenas elásticas unidas a la red

por ambos extremos. Considerando el proceso de *arm retraction* que describe el movimiento de las cadenas pendientes, una fracción de dicha cadena (el extremo libre) relaja mientras fluctúa isotrópicamente por el tubo, mientras que el movimiento de la otra fracción se ve restringido, y ésta queda “atrapada” transitoriamente. Estos entrelazamientos transitorios, fracciones atrapadas transitoriamente, contribuyen a la señal de RMN tal como si fueran cadenas elásticas; por lo que la fracción de material de la muestra que contribuye elásticamente a la señal de RMN,  $\omega_e$ , obtenida del ajuste del decaimiento de dicha señal a partir de la ecuación 5.1, puede ser representada como

$$\omega_e = W_e^{CM} + g_p W_p^{CM} \quad (5.2)$$

donde  $W_e^{CM}$  y  $W_p^{CM}$  son respectivamente la fracción de material elástico y pendiente determinado por la teoría de campo medio considerando el avance de reacción alcanzado en cada red [39], y  $g_p$  es la fracción de la configuración inicial de la cadena pendiente que sobrevive a la relajación en el proceso de *arm retraction* al tiempo  $t$ , que está dado por la ventana temporal del experimento (como se describe en la sección 2.3.2). Se puede pensar que de forma análoga a la contribución elástica por parte del material pendiente, también lo hace el material soluble considerando los procesos de relajación propios de cadenas lineales libres (sección 2.3.1).

## 5.2. Contribución transitoria de defectos a la elasticidad

La escala temporal de observación de RMN está fija alrededor de 1 ms para los sistemas estudiados en esta tesis y por lo tanto, a temperatura fija, solo se puede estudiar un determinado rango de la dinámica de polímeros, esto es, estudiar el promedio temporal sobre el movimiento de los defectos en dicha ventana de observación. La contribución de tipo sólido a la señal de RMN proveniente de cadenas pendientes y solubles es transitoria, y se ve afectada por la temperatura, por lo que  $\omega_e = \omega_e(T)$  en las ecuaciones 5.1 y 5.2 ya que  $g_p = g_p(t = \tau_{RMN} \sim 1\text{ms}, T)$ . Considerando el principio de superposición tiempo-temperatura, que se describe más abajo, al variar la temperatura de los experimentos se cambia la ventana temporal de observación de los mismos gracias a que se rescalea el tiempo microscópico que caracteriza los movimientos moleculares, lo que equivale a pensar que la

dinámica se ve acelerada o ralentizada. De esta forma, a medida que la temperatura aumenta, una fracción cada vez mayor de los extremos de las cadenas libres y pendientes pierde su memoria conformacional y se vuelve isotrópica para la escala de exploración de RMN. Por lo que debe esperarse que si el tiempo de relajación terminal de los defectos se vuelve más corto que  $\tau_{RMN} \sim 1$  ms al aumentar la temperatura, la contribución de tipo sólido a la señal de RMN decaiga y eventualmente se estabilice a altas temperaturas.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el marco teórico del modelo del tubo en combinación con el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS) pueden ser utilizados para cuantificar la contribución transitoria de cadenas pendientes ( $g_p(t, T)$ ) y libres ( $g_s(t, T)$ ) a  $\omega_e(T)$ , y en consecuencia evaluar los procesos dinámicos en los que están involucrados estos tipos de defectos, cadenas lineales y cadenas pendientes, así como también validar las teorías de dinámica de redes (sección 2.3). De esta forma, es posible hacer foco por un lado en el efecto de la concentración de cadenas libres en las redes, y de cadenas pendientes de diferente peso molecular por el otro, en las propiedades elásticas y disipativas de las redes poliméricas.

Para ello, en este capítulo, la dinámica de los entrelazamientos físicos se investigó por medio de experimentos de relajación transversal de RMN en función de la temperatura en redes modelo de PDMS. A partir del ajuste del decaimiento de la señal de RMN obtenida mediante una secuencia de pulsos CPMG con ciclado de fase MLEV-4 (sección 4.6.3, ecuación 5.1), se monitoreó la variación de la fracción de material de la red polimérica que contribuye elásticamente a la señal de RMN con la temperatura,  $\omega_e(T)$ . Este estudio se realizó sobre dos conjuntos de redes: a) Redes preparadas con diferentes agregados de cadenas lineales libres (sección 3.2.1); b) Redes preparadas con bajas concentraciones de cadenas lineales pendientes de diferente peso molecular (sección 3.2.2). Gracias a la simplicidad termoreológica del PDMS, es posible obtener información de dominio temporal a partir de datos en dominio de temperaturas. Se aplicó el principio de superposición tiempo-temperatura a los datos  $\omega_e(T)$  para obtener la fracción de material que contribuye elásticamente a la señal de RMN en función del tiempo,  $\omega'_e(t)$ . Finalmente, para determinar la contribución transitoria de cadenas lineales libres y de material pendiente a la elasticidad de las redes, se consideró que la dinámica disipativa en las redes puede ser descripta dentro del marco teórico del modelo del tubo. Debido a que la dinámica lenta de cadenas lineales pendientes y libres involucran diferentes mecanismos de relajación, se emplearon dos enfoques distintos para obtener las

fracciones  $g_p(t)$  y  $g_s(t)$  de material pendiente y soluble que se comportan elásticamente para la escala temporal del experimento (escala que va variando con la temperatura).

El desafío aquí es determinar si a partir de este experimento de RMN se logra detectar la presencia de cadenas libres en las redes, y si la sensibilidad del experimento es suficiente para detectar por un lado los cambios en concentraciones de estas cadenas lineales, y de tamaños de las cadenas pendientes, y por el otro detectar las posibles variaciones de la dinámica de las defectos con la temperatura. Además, conseguir identificar el origen de tales variaciones 'observadas' mediante el experimento de relajación transversal de protones con la temperatura, analizando los resultados bajo la hipótesis de que la dinámica de las cadenas libres y pendientes se puede describir a partir del modelo del tubo.

### 5.2.1. Aplicación del Principio Tiempo-Temperatura

Las propiedades viscoelásticas de los polímeros dependen tanto del tiempo como de la temperatura. Muchas veces las respuestas temporales de interés están por fuera de los límites de los instrumentos de medición, como es el caso de RMN cuando se busca estudiar la dinámica a tiempos largos de los materiales poliméricos. Para estos casos existe una relación empírica entre las propiedades viscoelásticas dependientes del tiempo y la temperatura, conocida como *Principio de Superposición tiempo-Temperatura* (TTS). Tanto la temperatura como el tiempo tienen efectos similares sobre las propiedades viscoelásticas de los polímeros. A bajas temperaturas, los procesos de relajación de un polímero son más lentos que a temperaturas más altas. Este principio de superposición se emplea en general tanto para determinar la dependencia con la temperatura de las propiedades mecánicas de este tipo de materiales a partir de propiedades conocidas a una temperatura de referencia, como para expandir el régimen temporal o de frecuencias a una dada temperatura a la cual el material es estudiado. Esta asociación es posible ya que distintos tiempos de relajación vinculados a un determinado proceso de relajación presentan la misma dependencia temporal. En efecto, al cambiar la temperatura es posible rescalear el tiempo característico de los procesos dinámicos en los cuales están involucradas las distintas componentes de un polímero, y así a temperaturas más altas se aceleran los procesos de relajación. De esta forma, si el polímero de interés obedece el TTS, entonces las propiedades viscoelásticas medidas a diferentes temperaturas, pero en un período fijo de tiempo ( $\approx$  ms en RMN) presentan un comportamiento

similar y pueden ser exactamente superpuestas al desplazar las curvas horizontalmente a lo largo del eje temporal a través de un factor de corrimiento horizontal  $a_T$ . Este factor de corrimiento  $a_T$  multiplica la frecuencia o divide el tiempo a partir del cual se obtiene un valor reducido igual a  $a_T\omega$  o  $t/a_T$ .

Dos relaciones se utilizan comúnmente para explicar la dependencia de  $a_T$  con la temperatura [75]. Por un lado, una dependencia de tipo Arrhenius, en la cual la energía de activación se obtiene como un parámetro característico, que puede ser expresada de la siguiente forma:

$$a_T = \exp\left[\frac{E_a^*}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right] \quad (5.3)$$

donde  $E_a^*$  es la energía de activación,  $T$  la temperatura absoluta,  $T_o$  la temperatura de referencia, y  $R$  la constante de los gases. Otra forma de expresar la dependencia de  $a_T$  con la temperatura es a partir del uso de la ecuación de Williams, Landel, y Ferry (WLF), que se basa en los cambios de volumen libres que el material experimenta cuando se modifica la temperatura [125]. En este caso,  $a_T$  adopta la siguiente forma funcional:

$$\log(a_T) = \frac{-C_1^o(T - T_o)}{C_2^o + T - T_o} \quad (5.4)$$

donde  $C_1^o$  y  $C_2^o$  son constantes positivas que dependen de la temperatura de referencia.

Se ha demostrado que, sin importar la arquitectura del polímero (lineal, estrella o redes), el factor de corrimiento horizontal  $a_T$  por encima de la temperatura de fusión del PDMS puede ser descrito de manera equivalente tanto por el modelo de Williams, Landel y Ferry (WLF) como por la ecuación Arrhenius [36].

Aquí, se consideró el modelo Arrhenius para el cálculo de  $a_T$ . El factor de corrimiento horizontal se determinó considerando una energía de activación  $E_a \sim 29$  KJ/mol [36] y utilizando una temperatura de referencia  $T_o = 313$  K. Los regímenes de movimiento que la RMN puede detectar están relacionados con cambios en el Hamiltoniano nuclear de espín, que en este caso está determinado por los acoplamientos dipolares residuales ( $D_{res}$ ). Considerando que para redes de PDMS  $D_{res}$  es del orden de 250 Hz [26], y que para fundidos de polímeros con cadenas con  $M_w$  alrededor de 130 KJ/mol o menos,  $D_{res}$  es aproximadamente 100 Hz, entonces la condición de promediación por movimientos está en el rango  $\tau = 1/2\pi D_{res} = 1.6 - 0.6$  ms. Por lo tanto, en este estudio consideramos que el tiempo característico de observación de RMN es de  $\tau = 1$  ms, y en consecuencia los datos obtenidos en función de la temperatura

$\omega_e(T)$  pueden pasarse al dominio temporal calculando el factor de corrimiento horizontal para cada temperatura de medición  $T_m$  como  $a_{T=T_m} = \exp[\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{313K})]$ . De esta forma, dividiendo el tiempo característico de la escala temporal de RMN  $\tau_{RMN} = 1$  ms por  $a_T$  se obtiene la contribución transitoria de los entrelazamientos físicos en función del tiempo  $\omega_e(T) = \omega'_e(t = 1\text{ms}/a_T)$ .

### 5.3. Resultados: 1. Cadenas Lineales Libres.

Se realizaron experimentos de relajación transversal de protones de RMN en función de la temperatura ( $T = 253\text{K} - 363\text{K}$ ) sobre un conjunto de redes modelo de PDMS con concentraciones diferentes de cadenas lineales adicionadas. La preparación de las muestras se detalla en la sección 3.2.1. En el análisis de los experimentos de relajación de protones de RMN, el decaimiento de la magnetización transversal puede ser descrito como una suma de una contribución de tipo sólido con peso relativo  $\omega_e$  provenientes de cadenas elásticas activas y entrelazamientos que persisten en la escala temporal de los experimentos, y una contribución de tipo líquida con peso relativo  $\omega_d$ , proveniente de la fracción relajada de las cadenas libres y pendientes presentes en la red [31]. Estos valores,  $\omega_e$  y  $\omega_d$  son extraídos del decaimiento de la señal a partir de un procedimiento de ajuste por cuadrados mínimos, como se muestra en la sección 4.4 y el inserto de la figura 5.1. En esta figura, la fracción de material elástico  $\omega_e$  se grafica en función de la temperatura. Se puede observar un decrecimiento de aproximadamente  $\sim 1\%$  de la fracción elástica  $\omega_e(T)$  a medida que aumenta la temperatura para la red  $B_2 - B_{0,2} - 05$ , mientras que para la red  $B_2 - B_{0,2} - 20$   $\omega_e$  cambia del 87 % al 84 % para el mismo rango de temperaturas. Este comportamiento distinto para las redes es de esperarse si se considera que las redes  $B_2 - B_{0,2} - 05$  y  $B_2 - B_{0,2} - 20$  se formaron con diferentes porcentajes de cadenas lineales adicionadas  $W_s$  y que luego del proceso de extracción, porcentajes menores de estas cadenas siguen presentes en las redes (ver  $W_g^{sw}$  en la tabla 5.1 y siguiente sección 5.3.1). Sin embargo, para poder describir la fracción de material sin relajar en las redes, es importante considerar la arquitectura de los diferentes constituyentes no elásticos (componentes que no son cadenas unidas a la red por ambos extremos).

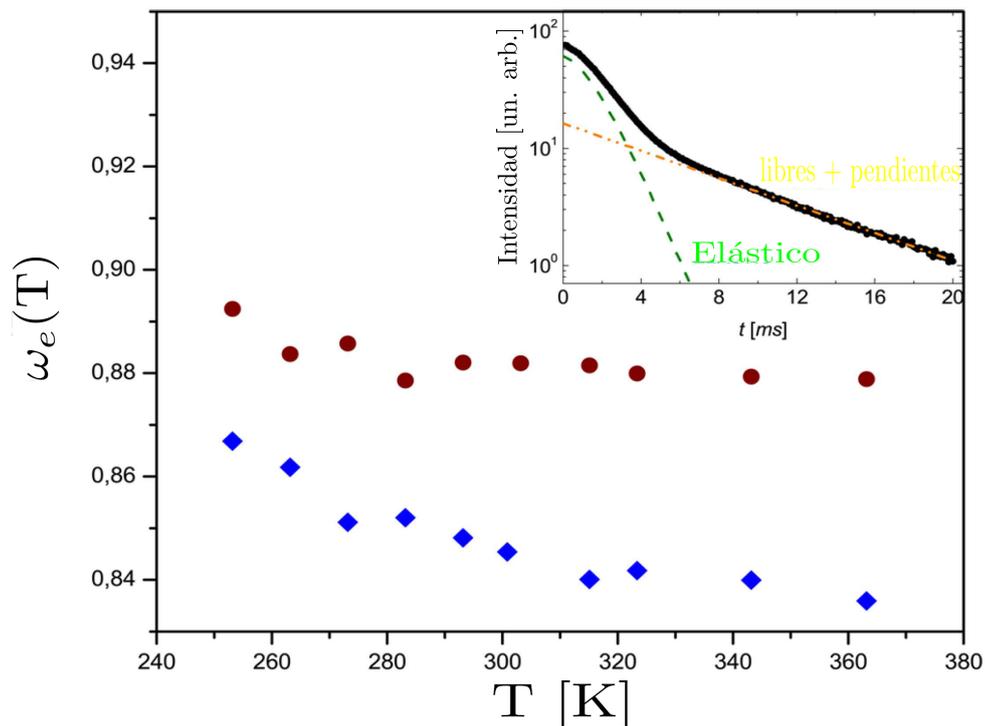


Figura 5.1: Fracción elástica en función de la temperatura para muestras preparadas con un contenido inicial del 5 % de cadenas adicionales  $B_{0,2}$  (círculos) y del 20 % de cadenas adicionales  $B_{0,2}$  (diamantes). El inserto muestra un conjunto de datos típico con la correspondiente función de ajuste como se describe en 4.4.

### 5.3.1. Arquitectura de constituyentes no elásticos

La síntesis de las redes utilizadas en este capítulo se detalla en la sección 3.2.1. Las características de estas redes que contienen material soluble adicionado  $B_o$  en distintas concentraciones y tamaños se presentan en la tabla 3.1. Como se ha mencionado, diferentes no idealidades durante las reacciones de entrecruzamiento pueden llevar a la formación de moléculas no conectadas a la red con arquitecturas químicas complejas. El esquema en la Figura 5.2 presenta posibles moléculas lineales (a-d), ramificadas (e-h), atrapadas topológicamente (i-l) producidas por la reacción no ideal de moléculas  $B_2$  y  $A_3$ .

**Material soluble.** Como se detalla en la tabla 5.1, estas redes aún luego del proceso de extracción de solubles poseen pequeños porcentajes ( $W_g^{sw}$ ) de cadenas  $B_o$  que van del 1 al 6 %. Esto se puede explicar considerando que la dependencia de la eficiencia de la extracción con la masa molar de las cadenas libres está vinculada al número de entrelazamientos físicos en los cuales estas cadenas están involucradas. Las cadenas largas o cadenas con ar-

quitecturas ramificadas complejas estarán sujetas a un número mayor de reordenamientos conformacionales, lo que disminuye su capacidad para difundir a lo largo del gel, incrementando el tiempo de extracción de las mismas. Así, a medida que la complejidad y el tamaño de las moléculas aumentan, puede esperarse que su extracción de las redes sea muy difícil o incluso imposible en presencia de lazos entrelazados atrapados. Sin embargo, a pesar que estas moléculas complejas pueden estar presentes en las redes, cabe aclarar que en el conjunto de redes con el que se trabajó durante esta investigación su contenido es prácticamente despreciable dado que el avance de reacción alcanzado es alto. Por lo tanto, en este estudio la mayor parte del material soluble está constituido por cadenas lineales agregadas  $B_0$  (panel superior en la figura 5.2). A continuación se detallan las bases consideradas para hacer estas dos suposiciones: *i*) por un lado, que el material soluble compuesto por cadenas  $B_2$  sin reaccionar es extraído completamente durante el hinchamiento; *ii*) y por el otro, que el posible material soluble con arquitectura compleja generado durante la reacción tiene masa molar chica y por ende si es que se encuentra en las redes antes del experimento de hinchamiento, la mayoría de este material deja las redes durante la extracción dando lugar a redes donde el material libre está compuesto principalmente por las cadenas  $B_0$  agregadas:

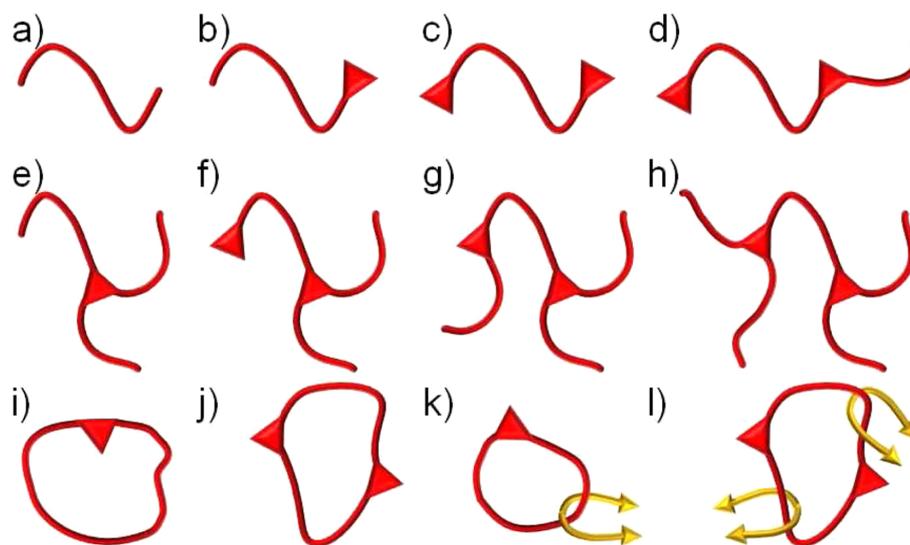


Figura 5.2: Diferentes estructuras de defectos que pueden ser generados en una red a partir de una reacción incompleta de los precursores. La estructura de estas moléculas pueden ser lineales (a-d) o ramificadas (e-h) y que el material no conectado químicamente a la red puede también aparecer atrapado de forma permanente debido a la formación de lazos, contribuyendo así al material pendiente o elástico (i-l).

i) En particular, para los sistemas estudiados aquí el Dr. Leandro Roth encontró que la fracción en volumen  $\phi$  del polímero hinchado isotérmicamente en tolueno hasta el equilibrio alcanza valores tan bajos como  $\phi \approx 0,25$ . Bajo este grado de hinchamiento las cadenas  $B_2$  pueden ser removidas fácilmente de las redes debido a su dinámica difusional rápida que queda definida por la masa molar entre entrelazamientos  $M_e$ . En fundidos poliméricos bien entrelazados diluidos en solventes  $\Theta$ <sup>1</sup> la masa molar entre entrelazamientos  $M_e(\phi)$  depende de la concentración del polímero en solución  $\phi$  como  $M_e(\phi) = M_e^{melt} \phi^{-4/3}$  [126], donde  $M_e^{melt}$  es la masa molar entre entrelazamientos en el fundido que es aproximadamente  $M_e^{melt} \sim 10^4$  g/mol para PDMS. Por lo tanto, bajo las condiciones de equilibrio de hinchamiento la masa molecular efectiva entre entrelazamientos para polímeros lineales atrapados resulta  $M_e(\phi = 0,25) \sim M_e^{melt} 0,25^{-4/3} \sim 6M_e^{melt} > M_{nB_2}$ . En consecuencia, en el estado de hinchamiento la mayoría de las cadenas solubles  $B_2$  en las redes de PDMS no están entrelazadas y por ende pueden ser fácilmente removidas de las redes. Por otro lado, las cadenas  $B_o$  ( $M_{nB_o} > M_{nB_2}$ ) involucran tiempos de relajación más lentos y por lo tanto requieren tiempos de extracción más largos. La Tabla 3.1 muestra la fracción de material soluble extraído ( $W_s$ ) que corresponde tanto a cadenas  $B_o$  como a las  $B_2$  sin reaccionar. A partir de lo discutido más arriba puede inferirse que el polímero no reactivo  $B_o$  incorporado a la red durante la reacción no puede ser completamente recuperado durante el hinchamiento y que la eficiencia de la extracción de las cadenas libres decrece a medida que la masa molar aumenta, como se puede apreciar en la Tabla 3.1 para los valores de  $W_g^{sw}$  para las redes B<sub>2</sub>-B<sub>0,1</sub>-20 y B<sub>2</sub>-B<sub>0,2</sub>-20 que fueron preparadas con el mismo porcentaje ( $\approx 20\%$ ) de cadenas  $B_o$  de diferente peso molecular. Para la masa molar y concentraciones de las cadenas usadas en este trabajo, la fracción de material soluble no extraído está en el rango  $\sim (1 - 6)\%$ .

Finalmente, debido a que el contenido tanto de las cadenas agregadas  $B_o$  como las  $B_2$  sin reaccionar es relativamente bajo, puede asumirse que no hay autoentrelazamientos entre estos defectos. Por lo tanto, puede esperarse que las tasas de extracción de las poblaciones de cada especie sean independientes. Así una vez que la reacción y los experimentos de hinchamiento han sido completados, los sistemas quedan compuestos por cadenas  $B_2$  com-

---

<sup>1</sup>En el estado  $\Theta$  las fuerzas repulsivas de volumen excluido y las interacciones atractivas entre monómeros inducidas por el solvente se cancelan mutuamente. En este tipo de solvente, las cadenas poliméricas se comportan como cadenas ideales.

pletamente reaccionadas que forman la red, material pendiente que consiste de cadenas  $B_2$  parcialmente reaccionadas que están conectadas a la red por un único extremo, y la fracción que permanece sin extraer de cadenas agregadas  $B_o$ .

ii) Uno de los modelos más simples para vincular la arquitectura de las redes con las propiedades de equilibrio de las mismas es el modelo de Miller-Macosko que permite la determinación de, por ejemplo, la fracción de material elástico, pendiente y soluble en términos del avance de reacción  $p$ . Este modelo a su vez permite la correlación de las propiedades de las redes con su respuesta viscoelástica. Por ejemplo, de acuerdo a la teoría clásica de elasticidad de redes [36, 38, 109, 127], las propiedades de equilibrio dependen de la concentración de cadenas elásticamente activas y puntos de entrecruzamiento, mientras que la dinámica disipativa depende de la concentración y arquitectura del material pendiente, ambos parámetros fácilmente determinados a partir de dicho modelo.

Debido a que en la red sin incorporación adicional de material soluble ( $B_2 - 00$ ) hay una alta eficiencia en la eliminación de solubles  $B_2$ , el contenido de material elástico y pendiente presente en las redes puede ser computado a partir de la fracción de solubles extraída y el modelo de Miller-Macosko [128]. De acuerdo a este modelo, el máximo avance de reacción  $p$  puede obtenerse a partir de la fracción de solubles  $W_s$ :  $W_s = w_A\alpha^3 + w_B\beta^2$ , donde  $w_A$  y  $w_B$  son las fracciones en masa de entrecruzante y cadenas difuncionales respectivamente,  $\alpha = \frac{1-rp^2}{rp^2}$  y  $\beta = 1 + rp(\alpha^2 - 1)$ . Para este sistema, el imbalance estequiométrico  $r$  puede ser computado como  $r = f[A_f]_0/2[B_2]_0$ , donde  $[A_f]_0$  y  $[B_2]_0$  son las concentraciones iniciales de entrecruzantes y cadenas difuncionales respectivamente (ver Tabla 3.1). Las fracciones de material elásticamente activo  $W_e$  y pendiente  $W_p$  pueden ser determinadas como  $W_e = w_A((1 - \alpha)^3 + 2\alpha(1 - \alpha)^2) + w_B\beta^2$  y  $W_p = w_A(3\alpha^2(1 - \alpha) + \alpha(1 - \alpha)^2) + w_B2\beta(1 - \beta)$ . Así, teniendo en cuenta el contenido de solubles de la muestra sin cadenas lineales agregadas ( $B_2 - 00$  en la tabla 3.1) resulta en  $p = 0.95$ ,  $W_e \simeq 0.89$  y  $W_p \simeq 0.11$ . Debe notarse que el modelo estandar de Miller-Macosko no considera la presencia de lazos, que afectan la concentración de material soluble y la arquitectura de la red. En particular, el máximo avance de reacción de las redes estudiadas aquí es similar a valores de la literatura [109] donde también se encontró una incidencia despreciable de lazos luego de la selección adecuada del tamaño molecular de los precursores. Adicionalmente, dado que  $1 - p$  y  $1 - rp$  son respectivamente las probabilidades de que un grupo  $A$  o  $B$  permanezcan sin reaccionar, y

aquí el máximo avance de reacción alcanza un valor relativamente alto ( $rp \sim p = 0.95$ ), puede concluirse que el contenido de material soluble con arquitecturas complejas debe ser muy pequeño. Por ejemplo, el contenido de cadenas solubles con el doble del peso molecular de los precursores  $B_2$  (ver panel d) en la Figura 5.2), formado mediante la reacción de dos de los tres grupos reactivos de un entrecruzantes  $A_3$  y dos cadenas  $B_2$  es menor al 0.01 wt %. Dado que la mayor parte del material soluble con arquitectura compleja tiene un peso molecular relativamente bajo y que el procedimiento de extracción selectiva se conduce bajo condiciones de hinchamiento, puede esperarse que la mayoría de estas moléculas abandonen la red durante la extracción.

Por otro lado, las redes también pueden poseer material que está químicamente desconectado de la red pero atrapado topológicamente debido a la formación de lazos. Sin embargo, bajo las condiciones experimentales del estudio que se realizó puede esperarse que los lazos atrapados tengan una contribución despreciable a la relajación dinámica en la escala temporal de RMN dado que a) su contenido está muy por debajo del 1 wt %, b) los lazos de bajo peso molecular atrapados por un único entrelazamiento involucran tiempo de relajación por debajo de aquel de las cadenas agregadas, y c) los lazos atrapados por varios entrelazamientos deberían comportarse como material elástico. Por lo tanto, el material que no está conectado a la red está principalmente formado por la fracción sin extraer de cadenas lineales agregadas.

**Material pendiente.** Otros defectos importantes que afectan la respuesta dinámica de las redes poliméricas son las cadenas pendientes. Como ya se ha mencionado, estas cadenas están unidas a la red por un único extremo, y se ha demostrado que su contribución es crucial para la descripción de la respuesta viscoelástica y disipativa a tiempos largos. El esquema de la figura 5.3 muestra moléculas pendientes representativas que pueden llegar a formarse debido a una reacción incompleta de los precursores de la red. Para un avance de reacción cercano a la unidad, prácticamente el 80 % del material pendiente es lineal y está formado principalmente por cadenas lineales  $B_2$  sin reaccionar [31]; el material pendiente con arquitectura compleja aparece en muy bajas concentraciones en el caso de redes preparadas sin defectos agregados por lo que su relajación aparecería camuflada por la relajación dinámica del material pendiente lineal (ver resultados de la siguiente sección). Por lo tanto, puede considerarse que la respuesta disipativa de la red preparada si defectos adicionales

está exclusivamente dictada por cadenas lineales pendientes  $B_2$ .

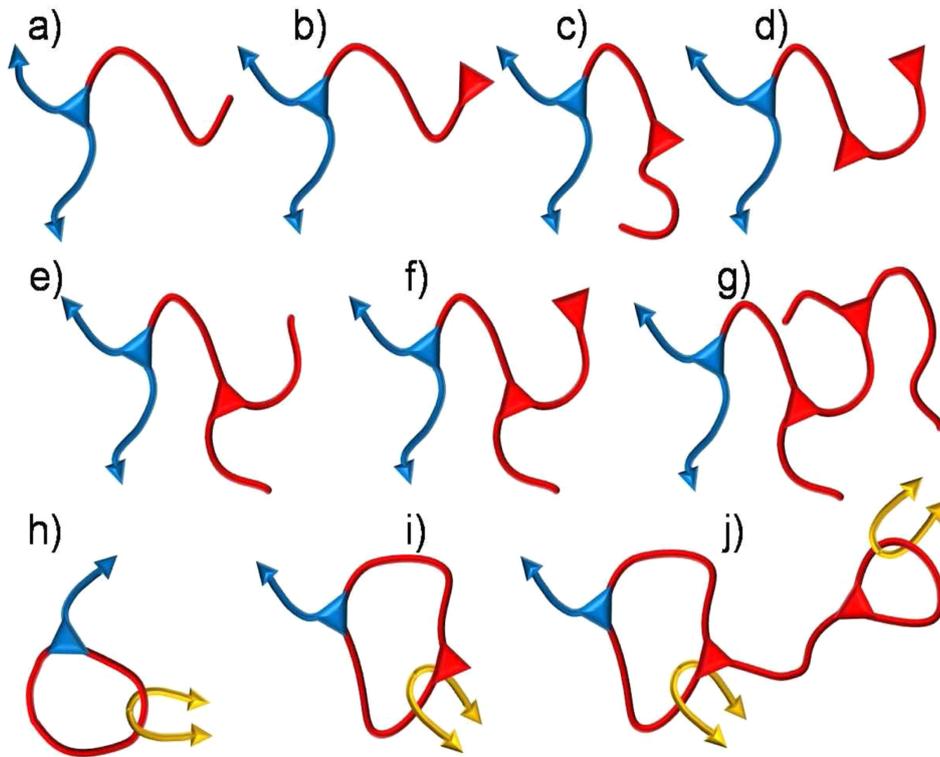


Figura 5.3: Diferentes estructuras de defectos pendientes que pueden generarse dentro de una red debido a una reacción incompleta de los precursores. Notar que la estructura de las cadenas pendientes puede ser lineal (a-d) o ramificada (e-g), y que este material también puede contribuir a la elasticidad debido a la presencia de lazos atrapados (h-j).

Previamente, en un trabajo publicado por Roth y col. [37] en el que se estudió la respuesta dinámica de este conjunto de redes previo a la extracción, se encontraron indicios de que la estructura de la red no es fuertemente afectada por el agregado de cadenas sueltas. Esta característica está fundamentada en la forma en que escala el módulo de equilibrio con la concentración  $1 - \phi$  de cadenas sueltas ( $G_0 \sim (1 - \phi)^{7/3}$ ) y que el ancho del espectro de tiempos de relajación obtenido mediante  $G_0$  no cambia su aspecto con la fracción de cadenas sueltas. Por lo tanto se puede pensar que para todas las redes con las que se trabajó aquí la contribución a la respuesta disipativa va a provenir de los mismos componentes; y que la relación entre el porcentaje de cadenas elásticas  $W_e$  y de cadenas pendientes  $W_p$  debe ser aproximadamente constante para todas las redes, esto es  $W_p/W_e \sim 0.12$ . Por lo que, a partir de lo desarrollado en el párrafo anterior se puede asumir que el material pendiente en estas

redes estará conformado por cadenas lineales  $B_2$  reaccionadas por un extremo mientras que el material soluble estará compuesto por cadenas lineales libres  $B_o$ .

**Material elástico.** Por otro lado, la fracción de cadenas elásticamente activas y de entrelazamientos atrapados transitoriamente generados a partir de los puntos de entrecruzamiento no puedan modificar su contribución con la temperatura a la respuesta tipo sólido debido a que las cadenas elásticas están unidas a la red por ambos extremos [109].

### 5.3.2. Descripción de $\omega_e$ obtenida mediante RMN

teniendo en cuenta lo discutido arriba, la fracción de material elástico dependiente de la temperatura determinado por RMN  $\omega_e(T)$  puede ser expresada como

$$\omega_e(T) = W_e + g_p(T)W_p + g_s(T)W_s \quad (5.5)$$

donde  $W_e$ ,  $W_p$  y  $W_s$  representan, respectivamente, la fracción de cadenas elásticas, pendientes  $B_2$  y solubles presentes en las redes. Aquí,  $g_p(T)W_p$  y  $g_s(T)W_s$  son las fracciones dependientes de la temperatura de material pendiente y solubles no relajado (que aún conservan la memoria conformacional en la escala temporal de los experimentos a una determinada temperatura).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, la teoría del modelo del tubo en combinación con el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS) pueden ser utilizados para cuantificar la contribución transitoria de cadenas pendientes y libres a  $\omega_e(T)$ .

Cabe mencionar que en el régimen de temperaturas analizado aquí la ventana temporal de exploración se expande aproximadamente dos órdenes de magnitud gracias al principio de superposición tiempo-temperatura ( $a_{T=253}/a_{T=363} \sim 70$ ).

La dinámica de cada tipo de defecto (cadenas lineales libres  $B_o$ ,  $g_g(t)$ , y cadenas lineales pendientes  $B_2$ ,  $g_p(t)$ ) puede ser descrita considerando su contribución al módulo de relajación en función del tiempo. Por ello, como se describe en la sección 2.3.1 la fracción sin relajar de cadenas libres  $g_g(t)$  resulta en  $g_g(t) = \phi_{retr}(t) + \phi_{rept}(t)$  (ecuación 2.54) como lo describe Milner Mcleish [96]. Para los intereses de este trabajo, la contribución a la elasticidad proveniente de la dinámica de tipo Rouse que también aparece en el modelo propuesto por Milner Mcleish puede ser despreciada si se considera que, para las cadenas más largas estudiadas

aquí  $B_{0,2}$ , y un tiempo  $t = 1$  ms, la contribución de Rouse es  $\sim 10^{-3}$  veces menor que las contribuciones por los procesos de retracción y reptación. Por otro lado, para describir  $g_p(t)$  siguiendo la teoría de fundidos estrella, considerando el proceso de *arm retraction* descrito por una versión modificada de la teoría de relajación para material pendiente de Curro desarrollada por Vega y colaboradores [93, 129], la fracción del material pendiente que no pierde memoria de su configuración a un tiempo  $t$  está dada por  $g_p(t) = \int \exp[-t/\tau_{pend}(s)]ds$  (ecuación 2.55).

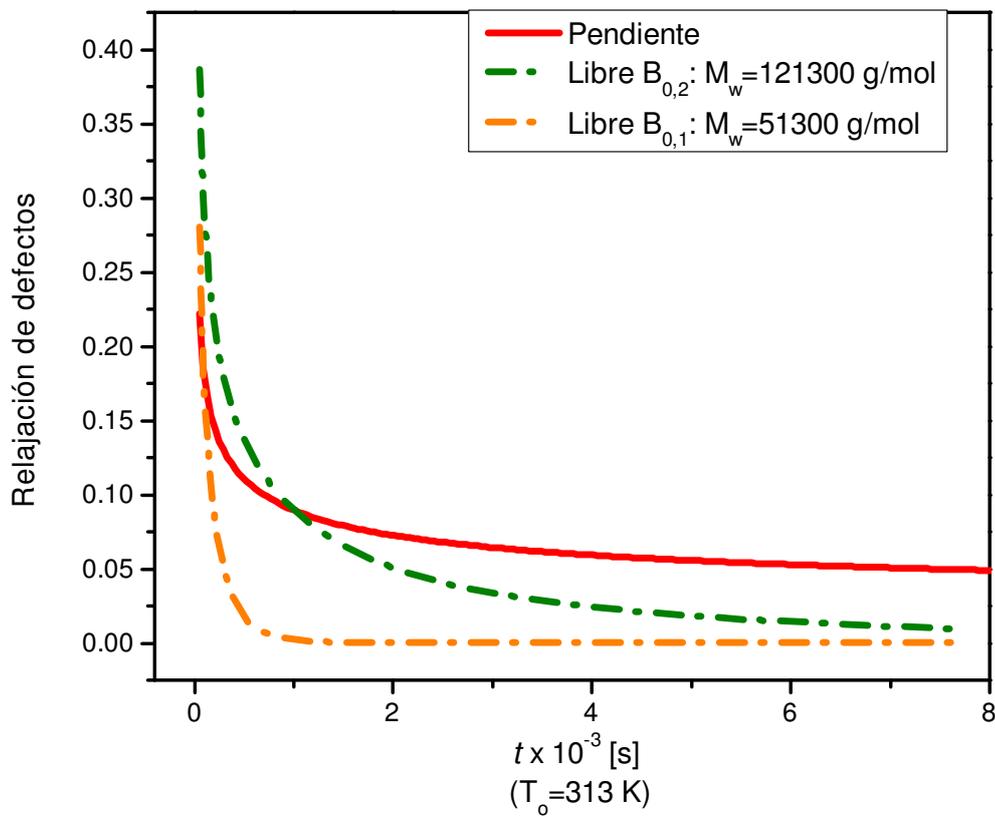


Figura 5.4: Las simulaciones de la relajación de los distintos tipos de defectos presentes en las redes (pendientes  $B_2$ , cadenas lineales  $B_{0,1}$  y  $B_{0,2}$ ) en función del tiempo.

En la figura 5.4 se presentan las simulaciones de la relajación de los distintos tipos de defectos presentes en el sistema (cadenas pendientes  $B_2$ , cadenas lineales libres de distinto peso molecular  $M_w = 121300Da$  y  $M_w = 51300Da$ ), esto es cómo la contribución a la elasticidad de estos defectos relaja con el tiempo. Se puede ver en la figura 5.4, que la relajación de las cadenas lineales libres es mucho más rápida que la de las cadenas pendientes  $B_2$ . Además, la relajación de las cadenas lineales libres que depende del peso molecular de las mismas, es más rápida para las cadenas más cortas  $B_{0,1}$ . Esta contribución a la elasticidad

no sólo está dictada por  $g_p(t)$  y  $g_g(t)$ , sino que también depende del porcentaje de cada tipo de defectos presente en las redes  $W_p$  y  $W_s$  y de material elástico  $W_e$ , a través de la siguiente expresión:

$$w'_e(t) = W_e + g_p(t)W_p + g_s(t)W_s \quad (5.6)$$

Ajustando los datos de RMN  $w'_e(t)$  a la ecuación 5.6 se pueden determinar los valores  $W_e$ ,  $W_p$  y  $W_g$  de las distintas componentes presentes en las redes, siendo éstos los únicos tres parámetros libres en el ajuste. Los resultados de estos ajustes se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Parámetros determinados experimentalmente para la fracción de cadenas lineales libres ( $W_g^{RMN}$ ), pendientes ( $W_p^{RMN}$ ) y cadenas elásticas ( $W_e^{RMN}$ ) presentes en las redes determinados a partir del ajuste de los datos de RMN por la ecuación 5.6.

Network	$M_n$	$W_p^{RMN}$	$W_e^{RMN}$	$W_g^{RMN}$	$W_g^{sw}$
	[Kg/mol]	[g/g]	[g/g]	[g/g]	[g/g]
B <sub>2</sub> -00	0.0	0.110	0.890	0.00	-
B <sub>2</sub> -B <sub>0,1</sub> -20	47.8	0.110	0.886	0.004	0.01
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -05	97.2	0.108	0.871	0.021	0.02
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -10	97.2	0.107	0.861	0.032	0.04
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -20	97.2	0.103	0.833	0.064	0.06

En la figura 5.5, se muestran los datos de RMN para la red  $B_2 - B_{0,2} - 20$  con su correspondiente ajuste con la ecuación 5.6; la contribución a la elasticidad de las cadenas adicionadas,  $g_g(t)W_g$ , y aquella de las cadenas pendientes,  $g_p(t)W_p$ , se muestran por separado para poder comparar ambas contribuciones. Puede verse que la contribución de defectos libres a la elasticidad es solo relevante a tiempos cortos. Además, a pesar de que la masa molar de las cadenas adicionadas  $B_{0,2}$  es 10 veces mayor que la de las cadenas pendientes, ambas contribuciones decaen prácticamente paralelas. Este comportamiento, a pesar de que resulte extraño a primera vista, no es inesperado ya que el material pendiente relaja de forma muy lenta a través del mecanismo de *arm retraction*. Como se menciona más arriba, hasta en sistemas moderadamente entrelazados el tiempo de relajación terminal de cadenas

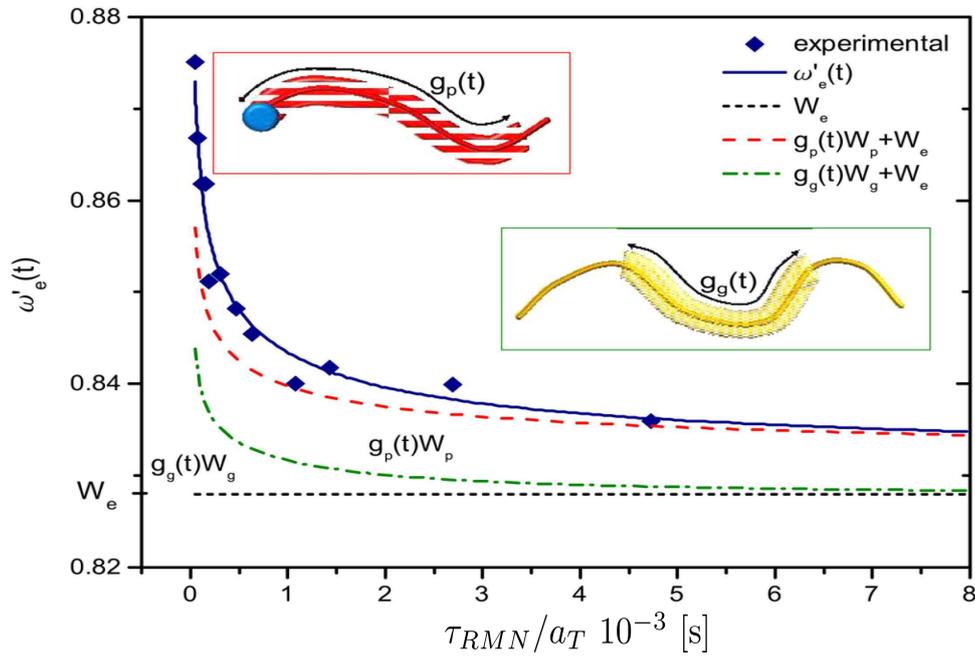


Figura 5.5: Fracción elástica determinada por RMN en función del tiempo ( $\omega'_e(t)$ ) para la red  $B_2-B_{0,2}-20$ . Insertos: en la escala temporal de observación de RMN, una fracción sin relajar de cadenas libres  $g_g(t)$  y pendientes  $g_p(t)$  contribuye a la respuesta de tipo sólido.

pendientes puede ser mayor por varios órdenes de magnitud al correspondiente a cadenas libres agregadas con peso molecular similar. Por ejemplo, previamente se encontró mediante experimentos de reología que cadenas pendientes que están involucradas en un promedio de 5 entrelazamientos presentan espectros de relajación similares a redes preparadas con cadenas lineales libres adicionales involucradas en aproximadamente 30 entrelazamientos [37]. Por otro lado, es preciso mencionar que debido a la dinámica de relajación lenta del material pendiente, la fracción elástica  $\omega'_e(t)$  puede alcanzar un plateau aparente en la escala de exploración de RMN, que debería relajar más allá del tiempo de relajación terminal de estos defectos.

Los datos de fracción elástica  $\omega'_e(t)$  para todas las muestras y los ajustes correspondientes con la ecuación 5.6 se muestran en la figura 5.6. A medida que el porcentaje de cadenas lineales libres presente en las redes aumenta, la fracción elástica  $W_e$  decrece debido a una contribución cada vez mayor de defectos parcialmente relajados, que actúan como diluyentes de las redes. Un acuerdo excelente se obtuvo entre los datos de RMN e hinchamiento para la fracción de cadenas libres aún presentes en las redes  $W_g$  y  $W_g^{swell}$  respectivamente, como

se muestra en la tabla 5.1. Los cambios dependientes del tiempo en la red  $B_2 - B_{0,1} - 20$  son significativamente menores que aquellos obtenidos para el resto de los sistemas. Esto es debido a dos factores, en estas redes el decaimiento  $g_g(t)$  es mucho más rápido gracias al tamaño reducido de las cadenas  $B_{0,1}$  en comparación al de aquellas  $B_{0,2}$ , y una fracción  $W_g^{sw}$  menor de cadenas libres quedó remanente en las redes  $B_2 - B_{0,1} - 20$  en comparación con aquella aún presente en las redes  $B_2 - B_{0,2} - 20$ , provocando una respuesta temporal que está gobernada principalmente por  $g_p(t)W_p + W_e$ . En la figura 5.7 se muestran las simulaciones de las relajaciones para los defectos presentes en cada una de las redes, utilizando los valores  $W_p^{RMN}$  y  $W_g^{RMN}$  obtenidos experimentalmente,  $g_p(t)W_p^{RMN} + g_g(t)W_g^{RMN}$ . De esta forma, aquí se puede apreciar más fácilmente cómo los defectos presentes en cada una de las redes relaja los entrelazamientos y contribuye de manera distinta a la elasticidad. En particular, se puede ver que los defectos de la red  $B_2 - B_{0,1} - 20$  tienen una relajación prácticamente indistinta de la red sin defectos agregados  $B_2 - 00$ . Como se mencionó, Esto puede interpretarse de la siguiente forma: los cambios en  $\omega'_e(t)$  en la red  $B_2 - B_{0,1} - 20$  provienen fundamentalmente de los defectos pendientes que se generan por la reacción incompleta de los precursores  $B_2$ , mientras que la presencia del bajo porcentaje de las cadenas  $B_{0,1}$  ( $W_g^{RMN} = 0.004$ ) no presenta contribuciones distinguibles a la elasticidad. Por otro lado, para las otras redes se puede observar que la contribución a la elasticidad va aumentando con la concentración de cadenas  $B_{0,2}$  presentes en las redes.

### 5.3.3. Avance de reacción obtenido mediante RMN.

Para intentar constatar mediante RMN la hipótesis de que la estructura de la red no se ve modificada por la adición de cadenas sueltas, se buscó calcular el avance de reacción a partir de los valores de  $W_e^{RMN}$ ,  $W_p^{RMN}$  y  $W_s^{RMN}$  obtenidos a partir de los ajustes. Cabe aclarar que en el caso en que el material soluble no es completamente removido, no es posible obtener un valor para el avance de reacción  $p$  de las redes, y por consiguiente no es posible obtener  $W_e$ ,  $W_p$  presentes en las redes mediante el método recursivo.

Siguiendo los lineamientos del método recursivo, la fracción de material elástico, pendiente y soluble puede expresarse en términos de la fracción en masa de entrecruzante ( $w_A$ ), de cadenas difuncionales ( $w_B$ ), la probabilidad de que mirando hacia afuera de un grupo  $A$  la reacción conduzca a una cadena de tamaño finito  $p_A = p$  y la probabilidad de que, mirando

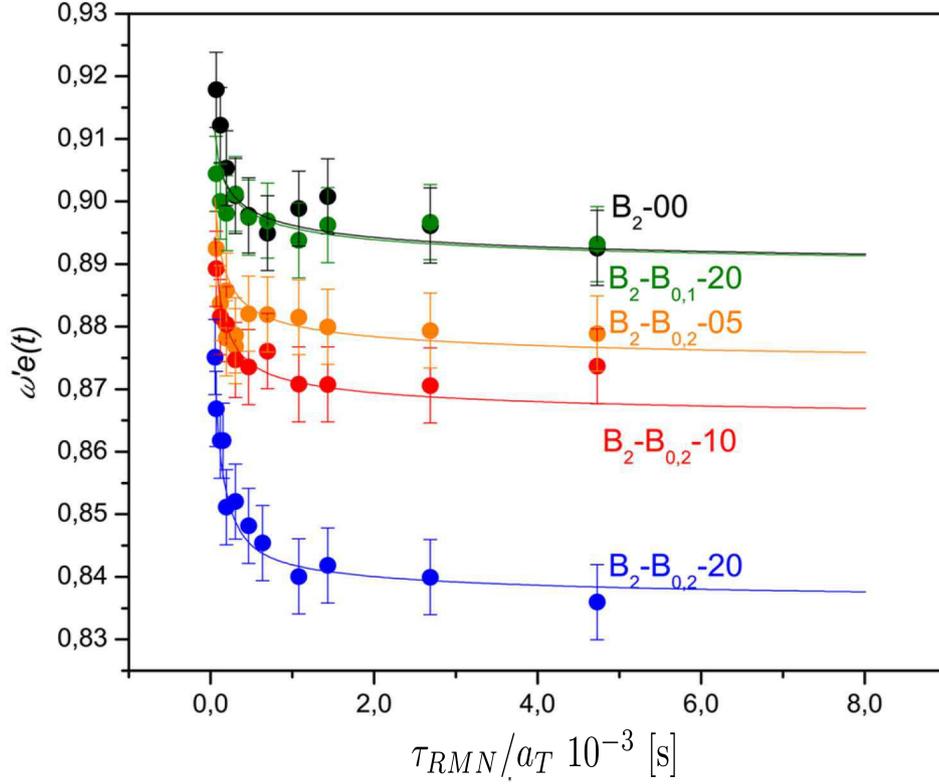


Figura 5.6: Fracción elástica determinada por RMN en función del tiempo ( $\omega'_e(t)$ ) para las diferentes redes. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes a partir de la ecuación 5.6.

hacia afuera de un grupo  $B$  la reacción conduzca a una cadena de tamaño finito  $p_B$ :

$$W_e = w_A((1 - p_A)^3 + 2p_A(1 - p_A)^2) + w_B(1 - p_b)^2 \quad (5.7)$$

$$W_p = w_A(3p_A^2(1 - p_A) + 2p_A(1 - p_A)^2) + 2w_B p_B(1 - p_B) \quad (5.8)$$

$$W_s = w_A p_A^3 + w_B p_B^2 \quad (5.9)$$

Dado que en estos sistemas,  $w_A \ll w_B$  y el avance de reacción es cercano a  $p \sim 1$ , las cantidades anteriores pueden ser expandidas alrededor de  $p = 1$ :

$$W_e \sim w_B(2p - 1)W_p \sim w_B(1 - p) \quad (5.10)$$

Entonces, si se define  $R = W_e/(W_p + W_e)$ , se obtiene para  $p$  la siguiente relación:

$$p \sim \frac{R + 1}{2} \quad (5.11)$$

De esta forma, es posible obtener un valor estimado del avance de reacción de las redes estudiadas aquí. Los valores obtenidos a partir de la ec. 5.11 muestran que los valores

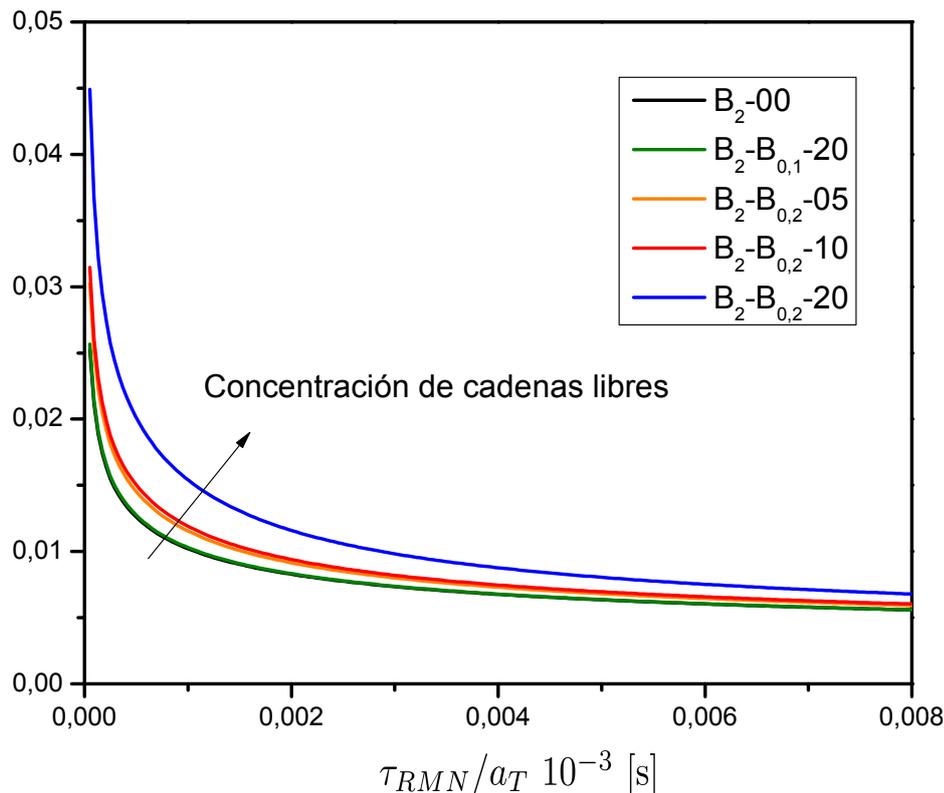


Figura 5.7: Contribución  $g_p(t)W_p^{RMN} + g_g(t)W_g^{RMN}$  de defectos presentes en las redes a la elasticidad 5.6.

de  $p$  son muy similares para todas las redes (ver Tabla 5.2). Estos resultados junto a los comportamientos del módulo elástico  $G_0$  y el ancho espectral de tiempos de relajación obtenidos por Roth y col. [37], validan el supuesto de que la estructura de las redes permanece prácticamente igual con el agregado de cadenas sueltas.

### 5.3.4. Conclusiones

En resumen, a partir de esta investigación se ha demostrado que la relajación lenta de defectos en redes de PDMS puede ser directamente monitoreada por la relajación de protones de RMN en función de la temperatura. La aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura a los parámetros de relajación transversal de RMN permite una determinación precisa de la contribución de diferentes tipos de defectos a los procesos de relajación en redes poliméricas. El contenido aparente de defectos, y su contribución a la elasticidad, pueden ser bien descriptos combinando los conceptos del tubo, reptación y *arm retraction*, al menos en la escala temporal explorada en estos experimentos. Dado que a altas temperaturas aseguran

Tabla 5.2: Fracción de cadenas lineales libres ( $W_g^{RMN}$ ), pendientes ( $W_p^{RMN}$ ) y cadenas elásticas ( $W_e^{RMN}$ ) presentes en las redes determinados por RMN;  $R$  y el avance de reacción  $p^{RMN}$ .

Red	$W_p^{RMN}$	$W_e^{RMN}$	$W_g^{RMN}$	$R$	$p^{RMN}$
	[g/g]	[g/g]	[g/g]		
B <sub>2</sub> -00	0.110	0.890	-	0.890	0.945
B <sub>2</sub> -B <sub>0,1</sub> -20	0.110	0.886	0.004	0.890	0.945
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -05	0.108	0.871	0.021	0.889	0.944
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -10	0.107	0.861	0.032	0.889	0.944
B <sub>2</sub> -B <sub>0,2</sub> -20	0.103	0.833	0.064	0.889	0.945

una completa relajación de las cadenas lineales libres presentes en las redes, es posible una cuatificación precisa del contenido de cadenas pendientes y libres dentro de la red. Más aún, este resultado demuestra que la RMN de dominio temporal aplicada a polímeros en seco es una alternativa valiosa para la determinación de la estructura de redes y complementa los métodos indirectos de hinchamiento y reología usados tradicionalmente en ciencia de polímeros. Aquí, cabe destacar que a pesar de que las cantidades de material libre  $W_g^{sw}$  presentes en las redes luego de la extracción no difieren sustancialmente ( $W_g^{sw} = 0.02$  vs  $W_g^{sw} = 0.06$ ), RMN puede detectar diferencias entre ambas redes.

## 5.4. Resultados: 2. Cadenas lineales pendientes

Las redes poliméricas con defectos pendientes presentan una complejidad adicional a aquellas con material libre. La presencia de cadenas pendientes en las redes modifica la estructura de las mismas dado que la unión de cadenas pendientes a la red disminuye la densidad de cadenas elásticamente activas ( $\nu$ ) al bajar la cantidad efectiva de entrecruzantes elásticos (entendiendo por entrecruzante elástico al punto de entrecruzamiento que está conectado a una cadena elástica unida a la red por ambos extremos). En esta sección se busca indagar acerca de las diferentes estructuras de las componentes que se generan a partir de la presencia de material pendiente, a su vez, estudiar la contribución de dichas componentes a la

elasticidad y a las propiedades disipativas de redes poliméricas.

Aquí se muestran los resultados de los estudios de la dinámica de relajación en redes modelo de PDMS trifuncionales con bajo porcentaje de cadenas pendientes adicionadas de distinto peso molecular. La síntesis de estas redes se describe en la sección 3.2.2. En particular en esta etapa de la investigación se trabajó con redes trifuncionales con adición del 20 wt. % en peso de cadenas pendientes de peso molecular  $M_{nB1} = 26700$  g/mol,  $M_{nB3} = 62100$  g/mol y  $M_{nB5} = 125000$  g/mol (que en la nomenclatura corresponden a  $20 - F3 - B1$ ,  $20 - F3 - B3$  y  $20 - F3 - B5$ , respectivamente); así como también con una red de referencia sintetizada sin adición de material pendiente ( $0 - F3$ ). El rango de temperaturas estudiado mediante los experimentos de relajación transversal de protones de RMN es de  $T = 253 - 423$  K.

Nuevamente, del ajuste de la relajación transversal por la ecuación 5.1, se obtuvo el comportamiento de la contribución de tipo elástica  $\omega_e(T)$  a la señal de RMN dependiente de la temperatura. Para poder hacer una interpretación de las variaciones que se encontraron para  $\omega_e(T)$ , es necesario establecer cuáles son las posibles componentes de este conjunto de redes que contribuyen a la elasticidad.

#### 5.4.1. Arquitectura de constituyentes no elásticos

A diferencia de las redes sintetizadas con adición de cadenas lineales  $B_0$ , en este caso, la síntesis con agregado de cadenas pendientes lineales  $B_1$  modifica la estructura de las redes. Las teorías moleculares predicen un incremento en el número de defectos estructurales a medida que aumenta la cantidad de polímero monofuncional incorporado al sistema.

**Material soluble.** Estas redes fueron sometidas a un proceso de extracción del material soluble. Como se describe en la sección anterior 5.3.1, se puede analizar el material soluble remanente en las redes. Como ya se discutió, el material soluble proveniente de las cadenas bifuncionales  $B_2$  sin reaccionar es removido durante el proceso de hinchamiento debido a que  $M_e(\phi) > M_{nB2}$ . De manera análoga sucede con las cadenas adicionadas  $B_1$  de bajo peso molecular  $M_{nB1} = 26500$  g/mol; además, si un bajo porcentaje de estas cadenas libres llegara a permanecer dentro de la red, su contribución a la elasticidad sería prácticamente nula si se la compara con la contribución proveniente de las cadenas pendientes. Sin embargo, para el caso de las redes preparadas con cadenas pendientes de alto peso molecular ( $M_{nB3} = 62100$  g/mol y  $M_{nB5} = 125000$  g/mol), si se generara material soluble proveniente de estas cadenas

el porcentaje remanente en las redes luego de la extracción sería mucho menor al 6 % obtenido para la red  $B_2 - B_{0,2} - 20$ , ya que la mayoría de las cadenas monofuncionales terminan formando parte del material pendiente de la red. Para corroborar esto, Vega y col. [31] realizaron cálculos de teoría de campo medio para obtener la fracción en peso de material pendiente  $W_p$  presente en la red, así como también de cadenas monofuncionales  $B_1$  que efectivamente están conectadas a la red,  $W_p^{B1}$ , que puede ser obtenido a partir del cálculos recursivos [39, 128, 130]. Los valores obtenidos para  $W_p^{B1}$  se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3: Parámetros obtenidos por Vega y col. mediante el método recursivo para la fracción en peso del material pendiente ( $W_p$ ) presentes en las redes, para el material pendiente proveniente de las cadenas monofuncionales adicionadas ( $W_p^{B1}$ ) para las redes sintetizadas con una fracción  $W_{B1}$  en peso de material monofuncional. [31].

Red	$M_{nB1}$ [Kg/mol]	$W_{B1}$ wt %	$W_p$ wt %	$W_p^{B1}$ wt %
0-F3	-	-	14.5	-
20-F3-B1	26.7	0.202	0.401	0.180
20-F3-B3	62.1	0.199	0.369	0.180
20-F3-B5	125.0	0.199	0.367	0.180

Comparando los valores de  $W_p^{Bi}$  con la fracción en masa de las moléculas  $B_1$  adicionadas al sistema en reacción ( $W_{B1}$ ), se puede observar que la fracción de cadenas monofuncionales sin reaccionar que queda como material soluble, previo al hinchamiento de la red, es menor al 0.02 %. Teniendo en cuenta lo discutido, se puede decir que para las redes  $20 - F - B1$  durante el proceso de hinchamiento, el material soluble es completamente extraído de las redes; mientras que para las redes  $20 - F3 - B3$  y  $20 - F3 - B5$  el material soluble que podría permanecer en la red luego de la extracción, debido al alto peso molecular de las cadenas monofuncionales, está por debajo del 0.02 % y por lo tanto su contribución a la elasticidad sería despreciable frente a aquella del material pendiente.

**Material pendiente.** Por otro lado, como se puede ver en la tabla 5.3, la fracción de material pendiente  $W_p$  presente en las redes está muy por encima de la fracción de cadenas

pendientes monofuncionales  $W_p^{Bi}$  según los valores obtenidos a partir del método recursivo (ver Tabla 5.3). Esto indica que hay un gran porcentaje de material pendiente que está compuesto por cadenas pendientes con estructura más compleja. Dado que se produce un aumento de los defectos en las redes por la incorporación de material pendiente a las mismas, es posible que se generen diferentes tipos de defectos pendientes de estructuras complejas debido a la eliminación de entrecruzantes elásticos. La figura 5.8 muestra diversas estructuras posibles para el material pendiente presente en las redes.

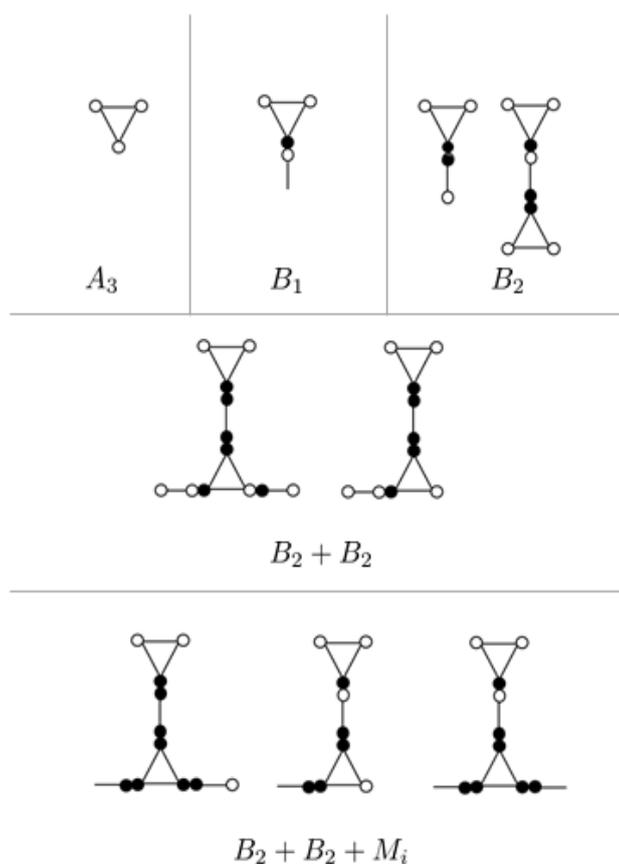


Figura 5.8: Esquema de diferentes especies de material pendiente considerados aquí. El círculo rayado corresponde a un entrecruzamiento a la red, el círculo lleno un extremo reaccionado, y el vacío un extremo sin reaccionar; las cadenas  $B_1$  están representadas por una línea y un único círculo.

La información sobre la estructura de las cadenas pendientes puede obtenerse al observar la evolución del promedio en peso del peso molecular de las cadenas pendientes en la red ( $M_{wp}$ ) en función de la fracción en peso de las cadenas monofuncionales agregadas a la mezcla en reacción ( $W_{B1}$ ) (ver Figura 5.9). Así, Villar y col. [36], quienes analizaron la estructura final de redes poliméricas obtenidas a partir del sistema  $A_3 + B_2 + B_1$  modelando

el comportamiento de las mismas a partir del método recursivo, vieron que  $M_{wp}$  permanece prácticamente constante en un rango considerable de  $W_{B1}$  cuando las cadenas  $B_1$  poseen peso molecular relativamente alto. En tal caso, el promedio en peso del peso molecular de las cadenas pendientes ( $M_{wp}$ ) coincide con el valor del promedio en peso del peso molecular de las cadenas monofuncionales  $M_{wB1}$ . Esto indica que, bajo estas condiciones de reacción ( $M_{wB1} < 20\%$ ), las cadenas pendientes son mayormente lineales, con cantidades despreciables de estructuras ramificadas. Por otro lado, si la concentración de cadenas monofuncionales en la mezcla reactiva aumenta, el promedio en peso del peso molecular de las cadenas pendientes también aumenta. Dado que la única forma que las cadenas pendientes crezcan en tamaño es mediante la incorporación de cadenas bifuncionales  $B_2$  en su estructura, los cálculos realizados muestran que con altas concentraciones de cadenas monofuncionales, las redes contienen una mezcla de cadenas pendientes lineales y ramificadas. Esas cadenas pendientes de estructura compleja producen un incremento en  $M_{wp}$  relativo al peso molecular de las cadenas monofuncionales.

Por otro lado, la presencia de cadenas pendientes ramificadas aparece más frecuentemente para valores más bajos de  $W_{B1}$  en el caso en que las cadenas monofuncionales tengan un peso molecular similar a aquel correspondiente a las cadenas bifuncionales en la red, como es el caso de la red  $20 - F3 - B1$ . Entonces es de esperar que no solo la presencia de material pendiente con estructura compleja sea mayor en la red  $20 - F3 - B1$ , en comparación con las redes  $20 - F3 - B3$  y  $20 - F3 - B5$  sintetizadas con cadenas pendientes de pesos moleculares más altos ( $M_{wB1} \gg M_{wB2}$ ), sino también que la contribución de dicho material pendiente a la elasticidad de las redes aparezca camuflado en las redes  $20 - F3 - B3$  y  $20 - F3 - B5$  por la relajación lenta de las cadenas pendientes monofuncionales de alto peso molecular.

### 5.4.2. Descripción de $\omega_e$ obtenida mediante RMN

Los valores de  $\omega_e(T)$  obtenidos mediante el ajuste del decaimiento de la relajación transversal se muestran en la figura 5.10 para todas las redes estudiadas. En la figura, se puede observar el decrecimiento de la fracción elástica  $\omega_e(T)$  a medida que la temperatura aumenta. Este efecto también se puede apreciar, en menor medida, en la red  $0 - F3$  que no tiene cadenas poliméricas  $B_1$  adicionadas. En este caso, la relajación se da principalmente por las cadenas  $B_2$  que no reaccionaron en uno de sus extremos. Por otro lado, se puede ver que en

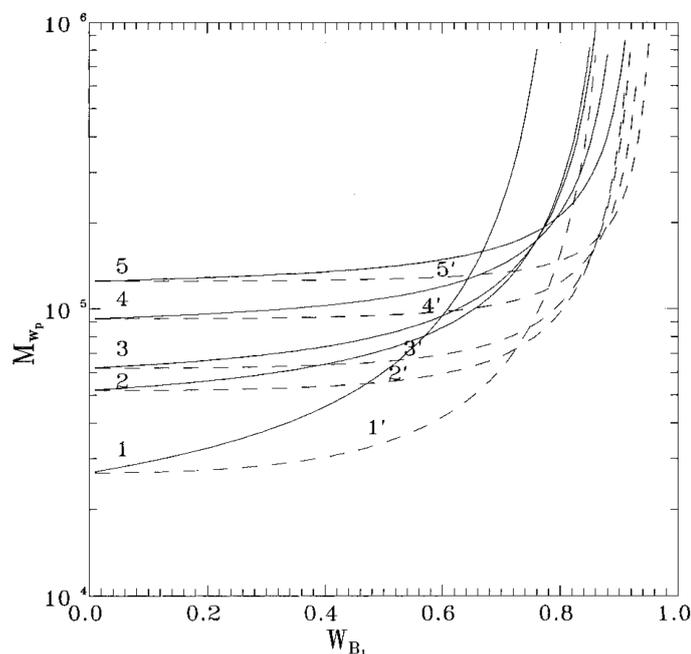


Figura 5.9: Figura extraída de la literatura [36]. Promedio en peso del peso molecular de las cadenas pendientes en la red ( $M_{wp}$ ) en función de la fracción en peso de las cadenas monofuncionales agregadas a la mezcla en reacción ( $W_{B1}$ ). Las líneas sólidas corresponden a redes sintetizadas con entrecruzantes trifuncionales, mientras que las líneas punteadas corresponden a redes sintetizadas con entrecruzantes tetrafuncionales. Las curvas  $i$  e  $i'$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) corresponden a las redes sintetizadas con cadenas monofuncionales con diferentes pesos moleculares  $M_{nBi} = 26700, 51800, 62100, 92300, 125000$  g/mol.

el rango de temperaturas estudiado aquí (mayor a aquel considerado para las muestras con adición de material soluble 5.3) las redes con material pendiente adicionado no alcanzan la zona de relajación terminal, a diferencia de la red 0 – F3.

Se puede ver que tanto la elasticidad como los tiempos de relajación crecen en las redes sintetizadas con cadenas pendientes de mayor peso molecular. Estos resultados están en consonancia con datos reológicos obtenidos para la relajación del módulo elástico en estas redes [36]. Villar y Vallés vieron una reducción en el módulo elástico de redes preparadas con mayores cantidades de cadenas pendientes, ellos atribuyeron estos comportamientos a que cuando la fracción en peso de cadenas pendientes en la red se incrementa con el aumento de cadenas monofuncionales a la mezcla reactiva, la concentración de cadenas elásticamente activas se ve disminuida. Además, las cadenas pendientes con mayor peso molecular están involucradas en un número mayor de entrelazamientos por lo que la relajación en estos casos

es mucho más lenta.

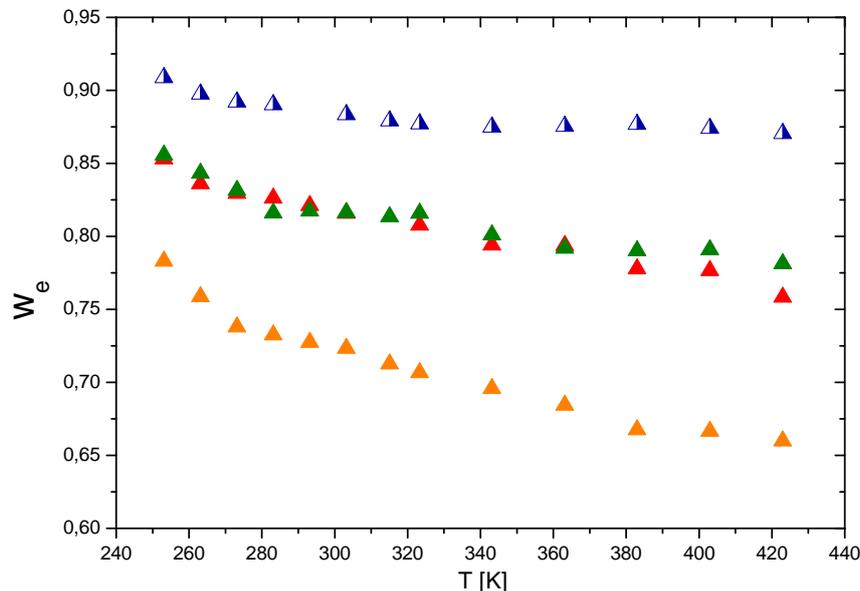


Figura 5.10: Fracción elástica en función de la temperatura para redes tri y tetrafuncionales (triángulos y cuadrados respectivamente) con 20 wt. % de cadenas adicionales  $B_1$  de peso molecular  $M_{nB1} = 26700$  g/mol (naranja),  $M_{nB1} = 62100$  g/mol (rojo) y  $M_{nB1} = 125000$  g/mol (verde), y redes de referencia (azul).

De manera análoga al tratamiento de datos realizado en la sección anterior (sección 5.3), se aplicó el principio de superposición tiempo-temperatura a los datos  $\omega_e(T)$  obtenidos por RMN en función de la temperatura, para estudiar la relajación en estos sistemas a través de  $\omega'_e(t)$  (con temperatura de referencia  $T_o = 313\text{K}$ ).

Considerando que el material soluble presente en las redes luego de la extracción es despreciable, entonces la contribución a la elasticidad va a provenir del material elástico, y los procesos de relajación de las contribuciones transitorias de la fracción de material pendiente sin relajar. En el caso de estas muestras el material pendiente va a estar compuesto principalmente por cadenas lineales monofuncionales  $B_1$  y cadenas lineales  $B_2$  parcialmente reaccionadas. Sin embargo, como se muestra en la tabla 5.3, material pendiente con estructura más compleja puede estar presente en las redes ya que la fracción  $W_p^{B1}$  está muy por debajo de la fracción de material pendiente total presente en las redes  $W_p$ . La figura 5.8, muestra distintas especies posibles de material pendiente que se puede generar durante la síntesis de las redes. Aquí se buscará evaluar si la contribución a las propiedades disipativas de las redes a través de los procesos de relajación de estas estructuras pendientes complejas

es relevante frente a aquella de las cadenas pendientes lineales  $B_2$  y  $B_1$  de distintos pesos moleculares.

Los procesos de relajación de las cadenas pendientes pueden ser modelados a partir del proceso de *arm retraction* como se describe en las secciones 2.3.2 y 5.3.2. En la figura 5.11.a), se presentan las simulaciones de la relajación de la la contribución a la elasticidad correspondientes a las cadenas monofuncionales de diferente peso molecular  $M_i$  con las que se sintetizaron las redes. Se puede ver cómo la relajación se vuelve más lenta en cadenas con mayor peso molecular. Esto se da ya que la diferencia en los procesos de relajación de las cadenas pendientes lineales radica en las diferencias en el peso molecular de las mismas a través del número de entrelazamientos  $n_e$  ( $\approx M_n/M_e$ ) en el cálculo de los tiempos de relajación  $\tau_{pend}$ .

Observando la figura 5.11.a), uno podría esperar que los defectos más complejos del tipo  $B_2 + B_2$  o  $B_2 + M_1$  (ver figura 5.8) que pudieran estar presentes en la red 20 – F3 – M1 contribuyeran de manera significativa a la elasticidad y relajación de la red, dado que el peso molecular de este tipo de defectos estaría por encima del peso molecular de la cadena monofuncional  $M_1$  ( $M_{n(B_2+B_2)} \approx M_{n(B_2+M_1)} \sim 2 * M_{nB_1} > M_{nB_1}$ ), ya que tendrían un módulo de relajación más alto. Para poder realizar una caracterización más precisa del material pendiente presente en las redes, Vega y col. calcularon los valores de la fracción en peso de las diferentes especies del material pendiente que se muestran en la figura 5.8 a partir de la teoría de campo medio. De acuerdo a este modelo,  $W_e$  y  $W_p$  pueden ser obtenidos a partir de la formulación inicial de los reactivos y el máximo avance de reacción alcanzado, que se obtiene experimentalmente a partir de la fracción en peso del material soluble  $W_s$  [26]. El cálculo de las fracciones de las diferentes especies se realiza siguiendo los principios descritos en el apéndice. Estos datos se presentan en la tabla 5.4 y la relajación para estas especies de defectos se muestran en la figura 5.11.b). Para realizar estas simulaciones de la contribución transitoria a la elasticidad se consideró que el peso molecular de las distintas especies de material pendiente ( $M_n$ ) está dado por la suma de los pesos moleculares de las cadenas que componen dicha especie, por ejemplo el peso molecular de la especie  $B_2 + B_2 + M_1$  es  $M_{n(B_2+B_2+M_1)} = M_{nB_2} + M_{nB_2} + M_{nM_1}$ .

Por otro lado, al observar los valores de la suma de la fracción porcentual de cada especie en el material pendiente (% de  $W_p$ ) se puede ver que según los cálculos del método recursivo,

los defectos considerados no alcanzan a describir la fracción total de material pendiente  $W_p$  presente en la red ((% de  $W_p$ ) < 100%), ver tabla 5.4). Por esto, en la figura 5.11 también se muestra la relajación para otro tipo de posibles defectos presentes en las redes, compuestas por el entrecruzamiento de cadenas  $B_2 + B_2 + B_2$  y  $B_2 + B_2 + M_i$ .

Tabla 5.4: Parámetros obtenidos por Vega y col. mediante el método recursivo para la fracción en peso de las diferentes especies de material pendiente que se esquematizan en la figura 5.8 presentes en las redes estudiadas aquí. Además se muestra la suma de la fracción porcentual de cada especie en el material pendiente (% de  $W_p$ ); y la fracción en peso de material pendiente y elástico total presentes en las redes  $W_p$  y  $W_e$  respectivamente. [31].

Red	$A_3$	$B_2$	$B_1$	$B_2 + B_2$	$B_2 + M_i$	$B_2 + B_2 + B_2^*$	$B_2 + B_2 + M_i^*$	(% de $W_p$ )	$W_p$	$W_e$
0-F3	0.003	0.087	-	0.030	-	0.018*	- *	86.96	0.138	0.862
20-F3-B1	0.001	0.073	0.102	0.031	0.055	0.087 *	0.052*	65.34	0.401	0.599
20-F3-B3	0.001	0.072	0.108	0.032	0.044	0.073*	0.112*	69.65	0.369	0.631
20-F3-B5	0.001	0.081	0.114	0.022	0.040	0.040*	0.069*	74.17	0.367	0.633

Si se asume que el material pendiente de las muestras está conformado por las especies de la figura 5.8 y las especies  $B_2 + B_2 + B_2$  y  $B_2 + B_2 + M_i$ , entonces  $\omega'_e(t)$  puede ser descrito por

$$\omega'_e(t) = W_e + \sum_{K=1}^6 g_p^K(t) W_p^K \quad (5.12)$$

donde  $W_e$ ,  $W_p^K$  representan las fracciones de cadenas elásticas y de material pendiente de tipo  $\{K\} = \{B_2; M_1; B_2 + B_2; B_2 + M_1; B_2 + B_2 + B_2; B_2 + B_2 + M_1\}$ , mientras que  $g_p^K(t)$  corresponde a las fracciones sin relajar al tiempo  $t$  de las cadenas de tipo  $K$ . Notar que para la red sintetizada sin adición de cadenas monofuncionales  $\omega'_e(t) = W_e + g_p^{B_2}(t) W_p^{B_2} + g_p^{B_2+B_2}(t) W_p^{B_2+B_2} + g_p^{B_2+B_2+B_2}(t) W_p^{B_2+B_2+B_2}$ .

Los datos  $\omega'_e(t)$  de la relajación de la contribución elástica a la señal de RMN se pueden ajustar con la ecuación 5.12 considerando los valores  $W_e$  y  $W_p^K$  calculados a partir de la teoría de campo medio y ajustando  $W_p^{B_2+B_2+B_2}$  y  $W_p^{B_2+B_2+M_i}$ . En la figura 5.12.a), se muestran los datos  $\omega'_e(t)$  con sus correspondientes ajustes a la ecuación 5.12. No obstante las hipótesis consideradas para el tratamiento de estos datos son muy fuertes (se asume que el peso molecular de los defectos complejos es igual a la suma de los pesos moleculares de las cadenas que la componen; que la relajación de los defectos con estructuras ramificadas relajan como una cadena pendiente; y que no hay defectos tipo lazos o entrelazamientos atradados), los

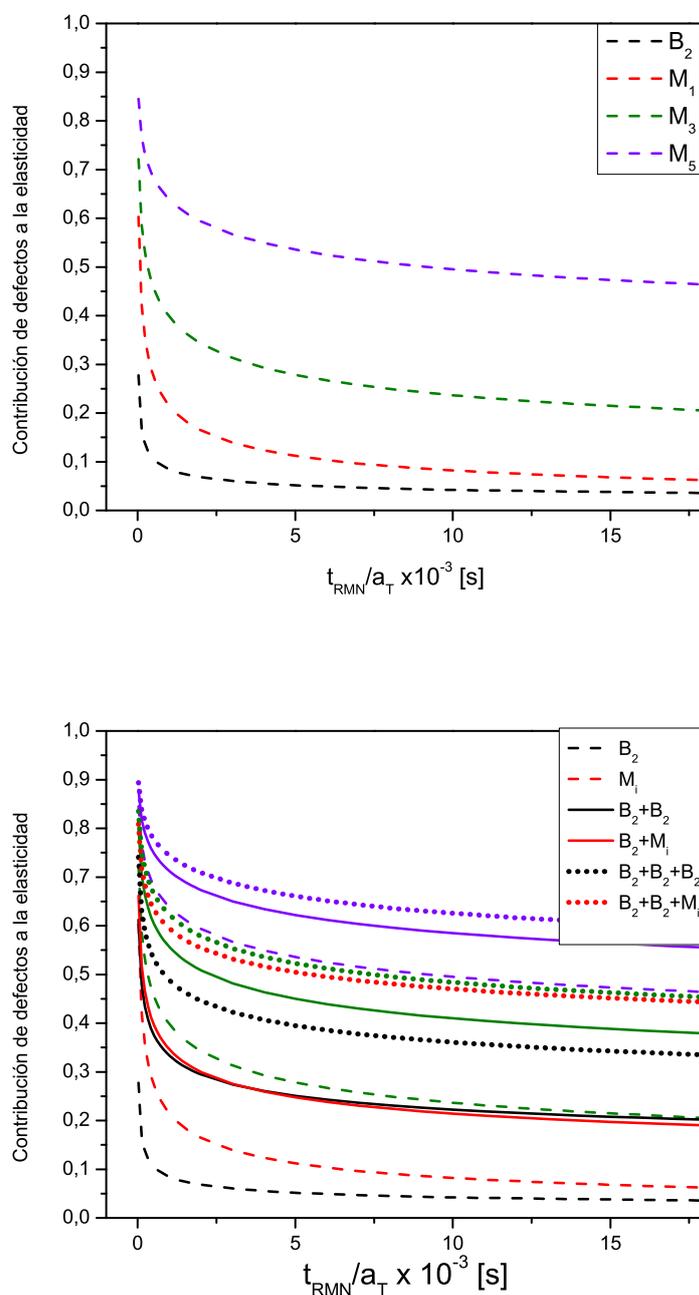


Figura 5.11: a) Relajación de cadenas lineales pendientes de distinto peso molecular:  $M_{nB_2} = 10800$  g/mol (negro),  $M_{n1} = 26700$  g/mol (rojo),  $M_{n3} = 62100$  g/mol (verde) y  $M_{n5} = 125000$  g/mol (violeta). b) Relajación de las diferentes especies de material pendiente. Las líneas rayadas corresponden a cadenas pendientes monofuncionales  $M_i$  de distinto peso molecular; las líneas sólidas a material pendiente compuesto por la adición de  $B_2 + M_i$ ; mientras que las líneas punteadas muestran la relajación de material pendiente formado por el entrecruzamiento de cadenas  $B_2 + B_2 + M_i$ . Los colores corresponden a pendientes con adición de cadenas monofuncionales  $M_i$  con diferente peso molecular  $M_{n1} = 26700$  g/mol (rojo),  $M_{n3} = 62100$  g/mol (verde) y  $M_{n5} = 125000$  g/mol (violeta).

ajustes obtenidos representan en gran medida la relajación de la contribución elástica a la señal de RMN  $\omega'_e(t)$ .

Los valores obtenidos mediante el ajuste para  $W_p^{B_2+B_2+B_2}$  y  $W_p^{B_2+B_2+M_i}$  se presentan en la tabla 5.4. Estos valores de  $W_p^{B_2+B_2+B_2}$  y  $W_p^{B_2+B_2+M_i}$  son altos cuando se tiene en cuenta que las probabilidades de que se formen tales defectos durante la síntesis son menores que aquellas para defectos lineales que consten de una única cadena. Estos altos valores aparecen por no considerar los entrelazamientos permanentes atrapados en las redes en el modelo propuesto para describir la variación en la contribución elástica (ec. 5.12). Como se demuestra más adelante (capítulo 6) hay una contribución elástica que no relaja con el tiempo, distinta de la contribución de las cadenas elásticamente activas, que proviene de entrelazamientos atrapados de manera permanente.

En la figura 5.12.b) y 5.12.c) se muestran los datos correspondientes a la red 20 – F3 – M1 y 20 – F3 – M5, respectivamente, junto con las contribuciones de las diferentes especies de material pendiente. En estas figuras se puede ver, a diferencia de la red 20 – F3 – M5, que en la red 20 – F3 – M1 preparada con adición de cadenas monofuncionales con bajo peso molecular la relajación determinada por los defectos de estructuras más complejas se sobrepone a aquella del material pendiente lineal.

### 5.4.3. Conclusiones

A pesar de que los cálculos de la fracción de defectos del tipo  $B_2 + B_2 + B_2$  y  $B_2 + B_2 + M_1$  aún no se realizaron por ser de gran complejidad, los resultados presentados aquí muestran que la presencia de material pendiente en concentraciones mayores al 20 wt. % en las redes modifica en gran medida la estructura de las redes poliméricas, generando defectos pendientes que poseen estructuras de alta complejidad. Además, a partir de los resultados de los ajustes presentados en la figura 5.12 se puede ver que las especies de material pendiente ramificado contribuyen significativamente a las propiedades disipativas de las redes poliméricas a pesar de sus bajas concentraciones; lo cual resulta claro viendo que la relajación de la fracción de material elástico que contribuye a la señal de RMN no se describe adecuadamente si solo se considera el material pendiente lineal proveniente de las cadenas  $B_2$  parcialmente reaccionadas y  $B_1$  utilizando el modelo de *arm retraction* y los cálculos de teoría de campo medio para  $W_p$ . Por otro lado, los altos valores obtenidos para las fracciones de defectos

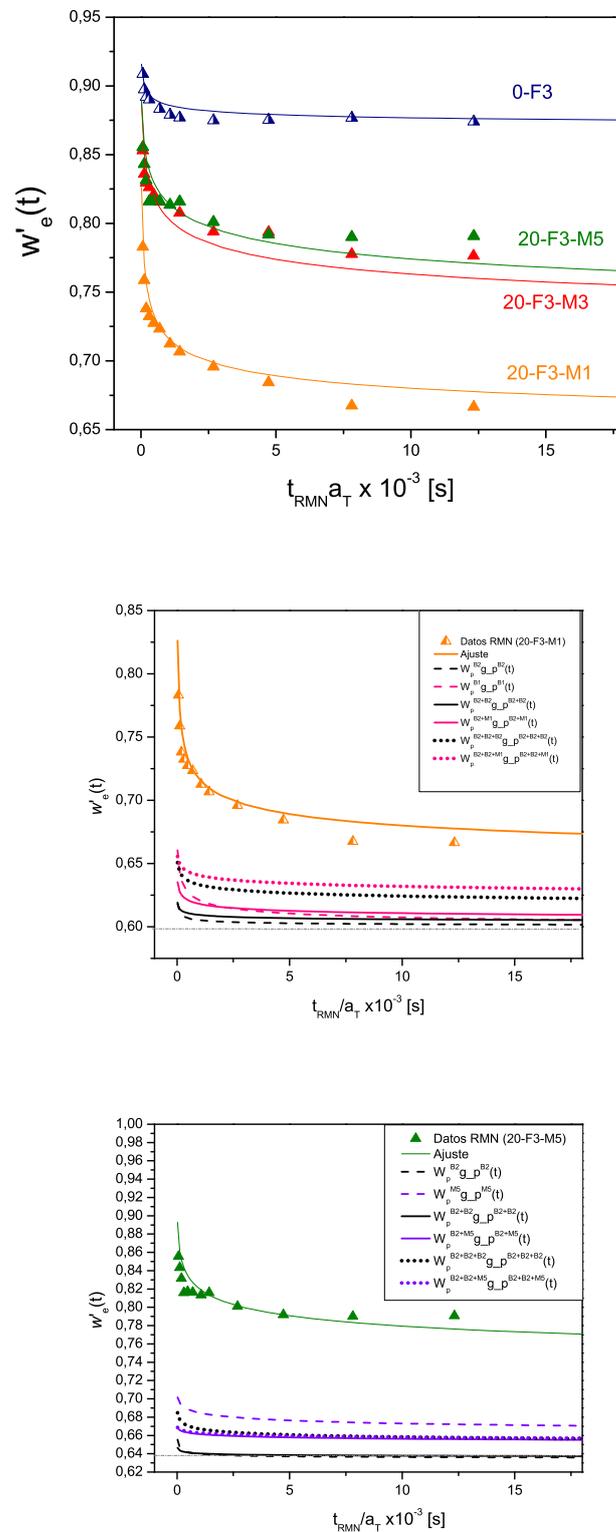


Figura 5.12: a) Relajación de la fracción elástica  $\omega'_e(t)$  determinada por RMN para las diferentes redes. Las líneas sólidas corresponden a ajustes con la ecuación 5.12. b) y c) muestran la fracción elástica determinada por RMN en función del tiempo junto con la contribución de las diferentes especies de defectos para las redes 20 – F3 – M1 y 20 – F3 – M5.

de tipo  $B_2 + B_2 + B_2$  y  $B_2 + B_2 + M_1$  podrían indicar la presencia de entrelazamientos atrapados en las redes. Nuevamente, estos resultados comprueban que la técnica de RMN es sensible a las diferentes estructuras presentes en las redes poliméricas (defectos pendientes con diversas estructuras, cadenas elásticamente activas y entrelazamientos) a pesar de sus bajas concentraciones.

## Capítulo 6

# Estudio de los modelos de elasticidad de redes, y la contribución de entrelazamientos en redes modelo de PDMS

En este capítulo se estudió la influencia de la funcionalidad del punto de entrecruzamiento y la presencia de defectos pendientes sobre la elasticidad de redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Los sistemas estudiados fueron redes modelo sintetizadas mediante reacción de hidrosililación entre un polímero difuncional y entrecruzantes de diferentes funcionalidades, puros y mezclas de los mismos, así como también con contenido controlado de cadenas pendientes. Como ya se ha mencionado, estas redes fueron provistas por investigadores del Depto. de Ing. Química del PLAPIQUI. 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). Se realizaron experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples de RMN (DQ) para caracterizar la elasticidad de estas redes modelo a partir de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$ , y evaluar su relación con la topología de las redes.

Los resultados de este capítulo exponen la fuerte relación entre la elasticidad de las redes y la funcionalidad de las mismas, que aparece bien descrita en términos del modelo *phantom* de redes. Además, se demostró que la contribución de entrelazamientos atrapados

es equivalente a la contribución proveniente del material elásticamente activo y que ésta es independiente de la topología de la red. Finalmente, la acción de los defectos presentes en las redes sobre la respuesta elástica de los sistemas pudo entenderse en términos del concepto de *dilución dinámica*. Todos estos resultados, se condensaron en un modelo que describe la respuesta elástica de las redes poliméricas reflejada en la constante de acoplamiento dipolar  $D_{res}$  en función de los parámetros estructurales más relevantes de la red, en el marco teórico de la teoría *phantom* de elasticidad de redes.

## 6.1. Introducción

Los modelos más simples que capturan el comportamiento elástico de redes poliméricas en términos del tamaño promedio de las cadenas poliméricas que forman el sistema (los segmentos de la red) y de la funcionalidad de los puntos de entrecruzamiento son el modelo *affine* y el modelo *phantom*, previamente descritos en las secciones 2.1.2.1 y 2.1.2.2 [16, 50]. Como ya se mencionó, en el modelo *affine* las uniones de los entrecruzamientos están fijas en el espacio y se mueven de manera afín a la red. Por lo tanto, la deformación de cada segmento de la red se asume igual a la deformación macroscópica impuesta por la red polimérica. Por otro lado, en el modelo *phantom* las uniones no están fijas en el espacio pero pueden fluctuar alrededor de posiciones promedio [126]. Como consecuencia, la elasticidad de la red se ve reducida por un factor  $(f - 2)/f$  siendo  $f$  la funcionalidad del entrecruzante. Dado que el modelo *phantom* está basado en fluctuaciones no restringidas de segmentos ideales que pueden atravesarse entre ellos, este marco teórico ofrece una cota inferior para la elasticidad de la red. Por otro lado, se ha observado que estos modelos pueden subestimar la elasticidad de redes reales debido a la contribución de entrelazamientos atrapados [32]. Los defectos presentes en las redes, tales como lazos entrelazados [33], y moléculas libres y pendientes [99], reducen la elasticidad y dictan una respuesta disipativa no recuperable, lo cual es un factor clave para diseñar la dinámica de relajación de materiales.

### **Determinación de la estructura de la red a partir de experimentos de DQ RMN.**

Como se dijo anteriormente, la información que provee la RMN de los elastómeros, está gobernada por el hecho de que las fluctuaciones rápidas de las cadenas de una red polimérica

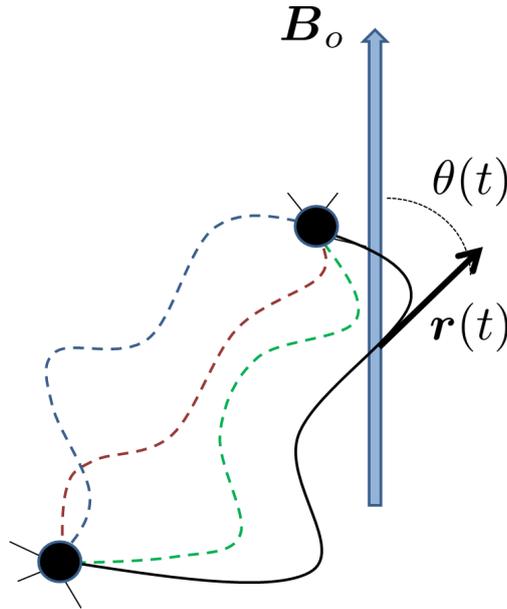


Figura 6.1: Las fluctuaciones de la cadena a distintos tiempos (líneas punteadas), que se reflejan en la orientación del vector del segmento  $\mathbf{r}(t)$ , son accesibles mediante RMN como fluctuaciones del ángulo  $\theta$  relativo al campo magnético  $\mathbf{B}_o$ . Estas fluctuaciones son localmente anisotrópicas por tener la movilidad restringida.

entre entrecruzantes u otras restricciones topológicas no son completamente isotrópicas [55]. El grado de orden local que resta se puede ver reflejado también por ejemplo en experimentos clásicos de birrefringencia por deformación, que hacen uso del quiebre de la simetría isotrópica de la distribución del vector extremo a extremo de la cadena que se da por la aplicación de una distribución uniaxial [67]. En particular, la RMN ofrece la ventaja de que el parámetro de orden local  $S_b$  de las cadenas puede ser cuantificado en un estado no-deformado de la red; y lo que es aún más interesante, es que este observable (que es local y molecular) es directamente proporcional a las mediciones macroscópicas de la densidad de puntos de entrecruzamiento obtenidas a través del módulo elástico o el grado de hinchamiento en equilibrio. Este parámetro de orden local  $S_b$  aparece definido en las ecuaciones 2.11 y 2.13 y vinculado a RMN a través de la ecuación 2.45.

El principio que subyace a las observaciones de la dinámica de polímeros por RMN se muestra en la Figura 6.1. Típicamente, estas observaciones están dominadas por la interacción dipolar o cuadrupolar cuya dependencia angular va como el segundo polinomio de Legendre  $P_2(\cos(\theta))$  donde  $\theta$  es el ángulo que describe la orientación del vector internuclear  $\mathbf{r}_{ij}$ , relativo al campo magnético estático  $\mathbf{B}_o$ . La señal de RMN es detectada sobre un nú-

cleo específico de la unidad monomérica, y la orientación del tensor de interacción de RMN queda especificada por la estructura química del polímero. De forma tal de deshacerse de esa dependencia molecular, se utiliza el concepto del segmento de Kuhn y un determinado número de monómeros pueden ser combinados para formar lo que típicamente se conoce como *submolécula de RMN* [24, 131–133]. En contraste con el concepto de cadena ideal discutido previamente, la orientación de los vectores intermonoméricos  $\mathbf{r}_i$  entre dos monómeros consecutivos en una cadena polimérica real no es completamente aleatoria. Esta orientación está determinada por la estructura química de las unidades monoméricas y de esta forma por las restricciones estéricas y las propiedades de los enlaces. Por lo tanto, las orientaciones de los vectores de conexión de monómeros sucesivos en una cadena polimérica están correlacionados. El número de monómeros  $n_k$  sobre el cual esta correlación de orientaciones desaparece, es específico de cada material polimérico y caracteriza la flexibilidad de la cadena. Para la descripción estadística de una cadena real la cadena entera es dividida en  $N_k$  segmentos completamente libres de rotar, como se muestra en la Figura 6.2. Estos denominados *segmentos de Kuhn* son asumidos como varas rígidas de longitud  $l_k = bn_k$ . A partir de esta parametrización por  $l_k$  como un factor de escala específico del material, todas las cadenas poliméricas pueden ser descritas por la misma estadística independientemente de su estructura química. Las cadenas con un tamaño menor que el segmento de Kuhn no son flexibles, mientras que los polímeros con  $l_o = Nb_o^2 \gg l_k$  (donde  $N$  y  $b_o$  están definidos para la cadena ideal, ec. 2.3) pueden ser representados por la estadística gaussiana descrita anteriormente, y la distancia extremo a extremo se obtiene de manera análoga a la ecuación 2.3

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N_k (bn_k)^2 = N_k l_k^2 \quad (6.1)$$

La dinámica de la submolécula se asume muy rápida para la escala temporal de los experimentos de RMN como para generar un efecto medible, sin embargo estos movimientos llevan a una pre-promediación de los acoplamientos locales. En efecto, la constante de acoplamiento dipolar se ve reducida a un valor efectivo  $D_{eff}$  (dependiente del modelo considerado  $D_{eff} = kD_{estat}$ ). Es importante notar que de esta forma el ángulo  $\theta$  corresponde a la orientación del eje local de simetría del movimiento en vez de aquel de un enlace individual u orientación del vector internuclear; este eje de simetría se encuentra a lo largo de la columna de la cadena polimérica. La dependencia temporal,  $\theta(t)$ , por lo tanto monitorea las fluc-

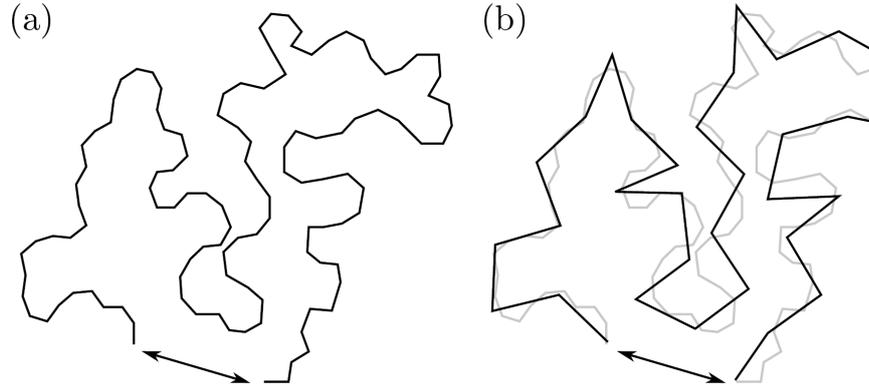


Figura 6.2: Representación de la conformación de una cadena a través de la representación de (a) una cadena ideal, y (b) los segmentos de una cadena de Kuhn.

tuaciones en la orientación de la columna de la cadena polimérica. Así, su dinámica puede ser descrita en términos de las teorías clásicas de dinámica de polímeros, y su distribución espacio-temporal puede ser cuantificada en términos de un parámetro de orden uniaxial ( $S_b$ ).

La respuesta obtenida en experimentos de RMN está modulada por la integral en el tiempo sobre la interacción (en este caso interacción dipolar). Esta modulación aparece a través de un factor de fase neto  $\phi$  que fluctúa de manera aleatoria reflejando la dinámica de la cadena de la red. En el caso de experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples, considerando un par de espines acoplados, la correspondiente intensidad DQ  $I_{DQ}$  se obtiene como

$$I_{DQ} = \langle \sin\phi^{DQ1} \sin\phi^{DQ2} \rangle \quad (6.2)$$

donde los factores de fase  $\phi^{DQab} \equiv \phi^{DQ1}$  y  $\phi^{DQ2}$  para diferentes intervalos temporales  $\tau_a$  a  $\tau_b$  están dados por

$$\phi^{DQab} = D_{eff} \int_0^t P_2[\cos(\theta(\tau))] d\tau \quad (6.3)$$

que tiene dimensiones de  $D_{eff}$  ( $[1/s]$ ).<sup>1</sup> Así, cuando la dinámica de la cadena es rápida en

<sup>1</sup>Cabe aclarar que esta dependencia con el factor de fase aparece en los diferentes experimentos de RMN. En particular, en el caso del experimento de Hahn la intensidad está relacionada al factor de fase  $\phi^{eco}$  por  $I_{eco}(\tau_{eco}) = \langle \cos\phi^{eco}(\tau_{eco}) \rangle$  donde  $\phi^{eco} = 3/2 D_{eff} \int_0^t P_2[\cos(\theta(\tau))] d\tau$ . Entonces, las únicas diferencias formales entre la evolución temporal de un experimento del Eco de Hahn y uno de Coherencias Cuánticas Múltiples son i) el tipo de función trigonométrica que aparece en las funciones de la señal  $I_{eco}(\tau_{eco})$  y  $I_{DQ}(\tau_{DQ})$  y ii) el prefactor 3/2 que aparece para la evolución temporal transversal, que no aparece en la evolución bajo el hamiltoniano DQ. Otras secuencias de pulsos pueden tener un Hamiltoniano promedio

la escala definida por  $D_{eff}^{-1}$  ( $\approx 20\mu s$ ) entonces la interacción se vuelve *quasi estática*, por lo que, la respuesta espectral se asemeja a aquella de un sistema sin movimiento, pero con una constante de acoplamiento residual promediada:

$$D_{res} = S_b D_{eff} \quad (6.4)$$

$S_b = D_{res}/D_{eff}$  es el parámetro (dinámico) de orden local del segmento de la columna de la cadena polimérica, y refleja la conformación espacial que está dictada por la presencia de entrecruzantes o restricciones topológicas. Este parámetro es el observable central que vincula la RMN con la física de polímeros de elastómeros.

$S_b$  fue calculado por primera vez por Kuhn y Grün en el contexto de la teoría de birrefringencia por deformación [67]. En una red polimérica, la distancia entre dos puntos de entrecruzamiento químico o de entrelazamiento físico pueden ser descritos por la estadística gaussiana de la distancia cuadrática media extremo a extremo gracias a la auto-similaridad de la conformación estadística de las cadenas, como se mencionó en 2.1.1. De esta forma, la separación espacial de dos entrecruzantes de un segmento de la red con  $N$  monómeros es equivalente a la distancia extremo a extremo  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_o$  de una cadena polimérica lineal con el mismo número de monómeros que dicho segmento en un fundido. Cualquier variación de esta distancia, ya sea por la ventana temporal de observación de los experimentos o la deformación de la red por fuerzas externas modifica la distancia entre las restricciones, esta distancia que se podría considerar como perturbada está caracterizada por una distancia extremo a extremo  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle_p$ . En estos casos, el número de conformaciones accesibles para la cadena se ve reducida de manera permanente (en la escala temporal de observación, o por ejemplo en el caso de la aplicación de una tensión constante). Esto lleva a un orden orientacional residual mayor de los segmentos de la cadena. El parámetro de orden  $S_b$  es por lo tanto proporcional a la razón  $R^2 = \langle \mathbf{R}^2 \rangle_p / \langle \mathbf{R}^2 \rangle_o$  de las distancias extremo a extremo del segmento perturbado sobre aquella sin perturbar. Así,  $S_b$  para cadenas ideales puede ser expresado de acuerdo a la ecuación 6.5

$$S_b = \frac{3}{5} \frac{R^2}{N} \quad (6.5)$$

donde  $N$  es el número de los segmentos estadísticos de Kuhn entre puntos de entrecruzamiento distinto y por ende exhibir un prefactor diferente.

tos o restricciones (tales como entrelazamientos). El factor  $3/5$  en la ecuación 6.5 resulta de la hipótesis de que el vector extremo a extremo  $\mathbf{R}$  de la cadena polimérica presenta una estadística gaussiana [67]. La dependencia con  $R^2$  ilustra la sensibilidad del parámetro de orden  $S_b$ , y dicta la conexión con las teorías de entrelazamientos o las teorías de elasticidad de gomas e hinchamiento [38]. Además, la relación con  $1/N$  y la directa proporcionalidad entre  $S_b$  con el grado de hinchamiento en equilibrio o el módulo elástico, vincula estos experimentos con los de RMN a través de la ecuación 6.4 [72].

Para obtener información de la estructura química de una red polimérica a partir de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$  (es decir, a partir de las ecuaciones 6.4 y 6.5), debe relacionarse el número de segmentos de Kuhn  $N_k$  con el número de unidades monoméricas  $n_k$ . La relación entre  $N_k$  y  $n_k$  puede obtenerse a partir de los modelos usuales de cadenas semiflexibles. En particular, la rigidez de las cadenas comúnmente se parametriza a partir de la razón característica de Flory [134]

$$C_\infty = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle_0}{nb^2} = \frac{N_k l_k^2}{nb^2} \quad (6.6)$$

donde  $n$  es el número de unidades monoméricas de la cadena,  $b$  es la distancia cuadrática media de dichas unidades monoméricas. La longitud del segmento de Kuhn  $l_k$  y la longitud del contorno del tubo  $L$  están relacionados con las dimensiones moleculares a través de  $L = N_k l_k = cnb$ . De esta forma, usando esta relación para eliminar la dependencia con  $b$  de la ecuación 6.6, el peso molar entre puntos de entrecruzamiento se calcula como

$$M_c = nM_o = \frac{N_k C_\infty}{c^2} M_o \quad (6.7)$$

donde  $M_o$  es el peso molar promedio de una unidad monomérica. Sin embargo, aparece un grado de arbitrariedad en el factor  $c$  que depende del modelo considerado [124, 134]. Lo importante a resaltar aquí es la directa proporcionalidad que surge entre  $M_c$  y  $D_{res}$  a través de la dependencia de ambas con  $N$ . En particular, Saalwächter y colaboradores, en base al modelo de uniones fijas y simulaciones de dinámica de espín [124], obtuvieron la siguiente aproximación para la determinación del peso molecular promedio  $M_c$  entre puntos de entrecruzamiento en redes de PDMS a partir de experimentos de coherencias cuánticas dobles (DQ RMN)

$$M_c = \frac{1266\text{Hz}}{D_{res}/2\pi} \text{kg/mol} \quad (6.8)$$

En una segunda etapa de su trabajo, Saalwächter y otros introdujeron la dependencia con la funcionalidad promedio  $f$  de las redes poliméricas al tomar el modelo *phantom* de elastómeros como base teórica [21]. Siguiendo los argumentos introducidos en la sección 2.1.2.2, debe computarse el tamaño de la cadena combinada  $N_{comb}$  que permite el mapeo del modelo *phantom* en el modelo *affine*. Entonces, si se considera una cadena activa que está conectada a dos puntos de entrecruzamiento con funcionalidad promedio  $f$ , entonces las fluctuaciones promedio de los entrecruzantes pueden ser modeladas conectando cadenas virtuales de  $N_{comb} = [(f - 2)/f]N$  monómeros, en vez de cadenas de  $N$  monómeros. De esta forma, solo basta reemplazar  $N$  por  $N_{comb}$  en la ecuación 6.8, por lo que la relación entre  $M_c$  y  $D_{res}$  queda de la siguiente forma:

$$M_c = \frac{(f - 2)}{f} \frac{1266\text{Hz}}{D_{res}/2\pi} \text{kg/mol} \quad (6.9)$$

A pesar de que durante su investigación [21], ellos encontraron un mejor acuerdo entre las predicciones del modelo *phantom* para la descripción del peso molecular entre entrecruzamientos  $M_c$  en función del avance de reacción y los cálculos para  $M_c$  a través del modelo de Campo Medio descrito por Miller-Macosko para redes entrecruzadas aleatoriamente, que aquellas obtenidas mediante el modelo *affine*, existen aún discrepancias cuantitativas mayormente vinculadas a las consideraciones de la presencia de defectos en las redes poliméricas y su eventual contribución al comportamiento mecánico de las mismas. Es por esto que aún aparece la necesidad de revisar las teorías de elasticidad de gomas.

En este contexto, Saalwächter y colaboradores enfocaron su investigación en el estiramiento local de las cadenas en redes parcialmente hinchadas que se ve reflejado en el parámetro de orden dinámico  $S_b$  y por lo tanto en  $D_{res}$ , mediante el estudio de hinchamiento progresivo de redes de PDMS entrecruzadas aleatoriamente. En estudios de hinchamiento previos Cohen-Addad [135] obtuvieron resultados para los cuales el hinchamiento revelaba un proceso de dos etapas; en comparación con los resultados descritos en ese trabajo Saalwächter y colaboradores encontraron que los resultados obtenidos para la primera etapa no eran universales como había descrito en su trabajo Cohen-Addad. En contraposición Saalwächter y col. encontraron una deformación local subafín en las primeras etapas de hinchamiento

en contraste con la predicción del modelo *phantom*, mientras que la segunda fase estaba caracterizada por una deformación afín de las posiciones promedio de los puntos de entrecruzamiento [136]. En base a estos resultados, definieron lo que denominaron como *phantom reference state* de la red en seco. Se supone que este parámetro refleja la "verdadera" densidad de entrecruzantes de las redes. Sin embargo, este parámetro de referencia difiere de los datos de RMN obtenidos en estado seco, lo que es equivalente a asumir un grado de hinchamiento  $Q = 1$ . Esta desviación requiere ser estudiada. Considerando los resultados descritos en el capítulo 5, entonces podemos suponer que la presencia de defectos presentes en las redes pueden contribuir a la restricción de los movimientos de las uniones; estos defectos no son considerados en las teorías de elasticidad de gomas considerádas hasta el momento. De esta forma, la pregunta a responder es cómo estos defectos contribuyen al comportamiento elástico de las redes al menos en la escala temporal de los milisegundos. Esta contribución debe estar reflejada en el parámetro de orden dinámico  $S_b$ , y por ende observable a partir de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$  obtenida mediante los experimentos de DQ por RMN.

Para estudiar las discrepancias entre los modelos teóricos considerados y los resultados experimentales descritos anteriormente, en esta tesis se diseñó un experimento que consta de varias etapas. En primer lugar, se realizaron experimentos de DQ por RMN en un conjunto de redes modelo de PDMS con funcionalidad promedio  $f$  variable sin defectos agregados ( $f=3, \dots, 8$ ). A partir de los resultados obtenidos para estas redes "perfectas" se estudió la dependencia de  $D_{res}$  con la funcionalidad  $f$ , y así se evaluaron los modelos *affine* y *phantom*. Luego, se realizaron los experimentos de DQ en redes modelo con defectos agregados para evaluar la contribución de éstos a las propiedades elásticas de las redes. De manera paralela, a partir del método recursivo para redes sintetizadas mediante el método de hidrosililación por los extremos (*end linking*) se obtuvieron valores teóricos para el peso molecular entre entrecruzamientos  $M_c$  para ambos conjuntos de redes modelo. Estos cálculos se realizaron con el fin de estudiar la proporcionalidad de la constante de acoplamiento dipolar residual con la inversa de este parámetro de la red ( $M_c$ ), buscando entender las posibilidades de obtener esta información estructural de las redes a partir de experimentos de DQ de RMN.

Los detalles sobre la síntesis y caracterización de las redes utilizadas durante esta investigación se presentan en el Capítulo 3. En particular, la información sobre las redes con

funcionalidad variable sin y con defectos adicionados se detalla en la sección 3.2.3 y 3.2.3.1, y tabla 3.3. Otras redes utilizadas aquí con cadenas monofuncionales agregadas se describen en la sección 3.2.2 y tabla 3.2. Los experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples (DQ) fueron llevados a cabo a 303 K para todas las muestras, y repetidos a 440 K para las redes trifuncionales con 20% de material monofuncional pendiente. Además se realizaron experimentos de relajación transversal de protones usando una secuencia de pulsos compensados del tipo CPMG con ciclado de fase MLEV-4 para los pulsos ( $\pi$ ) de refocalización con el fin de obtener el porcentaje  $\phi$  de material que contribuye elásticamente a la señal de RMN (aquí  $\phi$  es equivalente a  $w_e$  descrito en la secciones 4.6.4 y 5). Las condiciones experimentales se describen en el Capítulo 4; los experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples (DQ) y de relajación transversal se describen en la sección 4.7.3 y 4.6.3 respectivamente.

## 6.2. Resultados obtenidos

Para la determinación de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$ , se realizaron experimentos en protones de Coherencias Cuánticas Múltiples (descrito en la sección 4.7). La secuencia de pulsos utilizada permite la selección de coherencias cuánticas múltiples de segundo orden, y con esto una relación directa con la constante de acoplamiento dipolar. Como ya se mencionó, las fracciones individuales de cada componente (elástica e isotrópica) están caracterizadas por relajaciones con comportamientos muy distintos. Por lo tanto, es necesario identificar y sustraer la contribución exponencial a tiempos largos (es decir, la fracción de cadenas poliméricas no acopladas). Después de la identificación y sustracción de contribución de los efectos no elásticos, la magnetización total se usa para normalizar la intensidad DQ punto por punto como se describe en la sección 4.7.1:

$$I_{nDQ} = \frac{S_{DQ}}{S_{ref} + S_{DQ} - w_{def} \exp(-2\tau_{DQ}/T_{2def})} \quad (6.10)$$

Luego, las constantes de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$  se obtienen de los datos  $I_{nDQ}$ , que resultan tras la normalización, al ajustar los datos con la ecuación 6.11:

$$I_{nDQ}(D_G, \sigma_G; \tau_{DQ}) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\exp\left(-\frac{\frac{2}{5}D_G^2\tau_{DQ}^2}{1+\frac{4}{5}\sigma_G^2\tau_{DQ}^2}\right)}{\sqrt{1+\frac{4}{5}\sigma_G^2\tau_{DQ}^2}} \right) \quad (6.11)$$

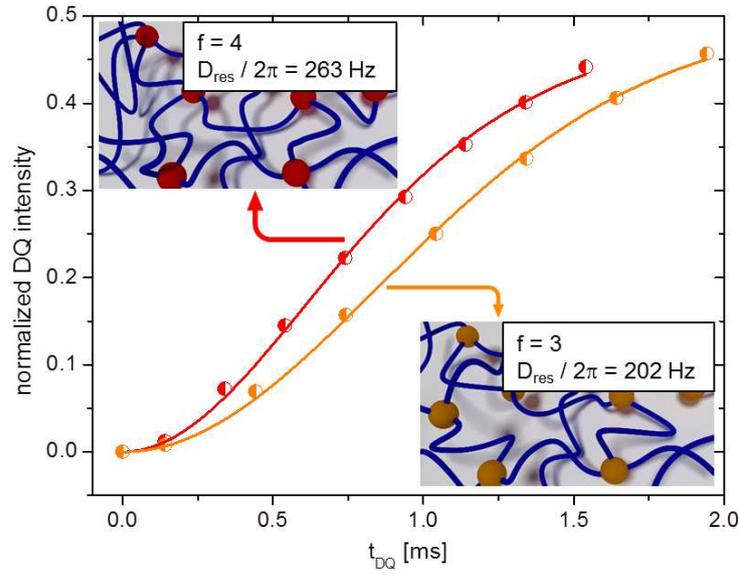


Figura 6.3: Datos de la intensidad normalizada  $I_{nDQ}$  para dos redes representativas  $0 - F3 - 0$  y  $0 - F4 - 0$ . Las líneas sólidas corresponden a ajustes con la ecuación 6.11.

La figura 6.3 muestra las intensidades normalizadas  $I_{nDQ}$  para las redes  $0 - F3 - 0$  y  $0 - F4 - 0$  en función del tiempo  $\tau_{DQ}$ . Se puede observar como al aumentar la funcionalidad de las redes la aparición de las coherencias de segundo orden es más rápida, reflejando interacciones dipolares más fuertes. Estos resultados se plasman de forma directa en los valores del acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$  obtenido para cada una de las redes que se presentan en la tabla 6.1.

### 6.2.1. Redes "perfectas": sin defectos agregados

De acuerdo al modelo *affine*, la respuesta elástica de las redes poliméricas es independiente de la funcionalidad  $f$  del agente entrecruzante. Sin embargo, como se puede observar en la figura 6.4,  $D_{res}$  que es una medida de la elasticidad de las redes crece monótonamente con  $f$  para estas redes libres de defectos, en clara oposición a las predicciones del modelo *affine*. De hecho,  $D_{res}$  sigue una dependencia prácticamente lineal cuando es graficado en función de  $(f - 2)/f$ , en gran acuerdo con las predicciones del modelo *phantom*. Este comportamiento estrictamente lineal no es de esperarse ya que la constante de acoplamiento dipolar residual depende a su vez de otros parámetros estructurales de la red como se verá más adelante (como por ejemplo  $M_c$ ), sin embargo sucede que dichos parámetros son muy similares para estas

Tabla 6.1: Redes con funcionalidad variable ( $f$ ), avance de reacción ( $r$ ), fracción en peso de entrecruzantes con funcionalidad variable ( $w_{A4}; w_{A8}$ ). Redes con adición de cadenas pendientes con fracción en peso variable ( $W_{B1}$ ) fueron sintetizadas usando cadenas con peso molecular fijo 51300  $g/mol$ . Aquí el peso molecular de los precursores difuncionales es  $M_{nB2} = 7900 g/mol$ . El peso molecular entre puntos de entrecruzamiento  $M_c$  fue calculado mediante el método recursivo de Teoría de Campo Medio [A.1.2.1](#).

Red	$f$	$M_c$ [g/mol]	$M_C/M_{nB2}$	$D_{res}/2\pi$ [Hz]	$(1 - \phi)_{TD}$	T [K]
0-F3-0	3	9460	1.19	202	0.07	303
0-F4-25	3.25	8657	1.09	220	0.06	303
0-F4-60	3.60	8590	1.09	243	0.05	303
0-F4-75	3.76	8460	1.07	251	0.04	303
0-F4-100	4	8410	1.06	263	0.05	303
0-F8-100	8	8160	1.03	352	0.06	303
1-F8-25	5	8120	1.03	255	0.10	303
5-F8-25	5	8540	1.08	242	0.11	303
10-F8-25	5	8520	1.08	232	0.13	303
15-F8-25	5	8700	1.10	228	0.16	303

redes "perfectas" sin defectos agregados por lo que la dependencia con  $(f - 2)/f$  se puede observar de manera directa. Gracias a esta particularidad del conjunto de redes "perfectas" es posible establecer la validez del modelo *phantom* de manera clara, como queda demostrado en la Figura [6.4](#). Hasta el momento, nuestro grupo de investigación, no tiene registro de que una prueba de tal consistencia de la validez del modelo *phantom* de elasticidad de redes haya aparecido en la literatura.

Con el fin de generalizar los resultados obtenidos durante esta investigación a redes entrecruzadas aleatoriamente se consideraron datos de Chassé y otros para redes entrecruzadas aleatoriamente de PDMS (rPDMS), que se muestran en la figura [6.4](#) como asteriscos azules [[137](#)]. Para sintetizar dichas redes, polímeros funcionalizados con grupos vinilos de peso molecular relativamente bajo fueron entrecruzados usando un entrecruzante bifuncional; para lograr preparar redes con diferentes funcionalidades (o diferentes densidades de puntos

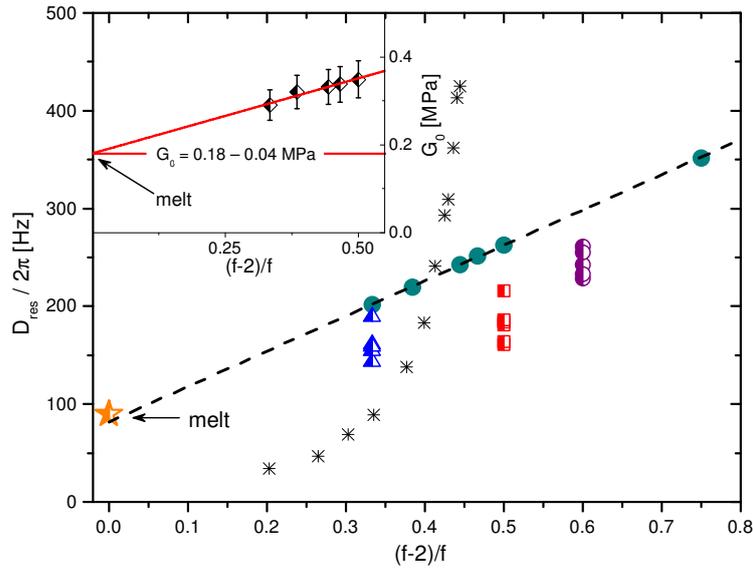


Figura 6.4: Constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}/2\pi$  en función de  $(f-2)/f$ . Los datos para las redes 'perfectas' con funcionalidad variable (puntos) siguen un comportamiento lineal (línea de puntos). Mientras que los datos para las redes con funcionalidad mixta y diferentes concentraciones y tamaños de cadenas pendientes agregadas no son bien representadas por el modelo *phantom* (símbolos medio llenos). El símbolo de la estrella da cuenta del valor de  $D_{res}/2\pi$  para un fundido entrelazado de  $\approx 140$ KDa. Esta figura también incluye datos informados por Chassé y otros para rPDMS (asteriscos) [137]. Inserto: Datos del módulo de almacenamiento a bajas frecuencias  $G_0$  en función de  $(f-2)/f$ . Aquí, la extrapolación a  $f=2$  lleva a valores de  $G_0$  similares a aquellos encontrados en fundidos entrelazados.

de entrecruzamiento), la cantidad de entrecruzante fue elegido de forma tal de generar una reacción con un porcentaje definido de grupos vinilos para el cual obtuvieron una funcionalidad promedio  $f$  a partir de una funcionalidad pesada  $f_{wa}$  [21]. En el caso de estas redes, no se obtiene un comportamiento lineal de la constante  $D_{res}$  cuando ésta se grafica en función de  $(f-2)/f$ . Esto se puede entender en vista a que una reacción de este tipo, en la cual se busca obtener diferentes funcionalidades variando el grado de avance de reacción  $p$  de las muestras (que en este caso varía entre  $p=0.991$  y  $p=0.142$  para obtener redes con funcionalidad entre  $f_{wa}=3.60$  y  $f_{wa}=2.51$ ), genera redes con estructuras muy disímiles. Estudios previos realizados sobre el conjunto de redes estudiadas en esta parte del trabajo, muestran que el grado de avance de reacción final  $p$  afecta notoriamente la estructura molecular de las redes, que se ve reflejado en el aumento de la fracción en peso del material elástico  $W_E$  con el incremento de  $p$  [111], al menos para el caso de reeds sintetizadas mediante el método de hidrosililación.

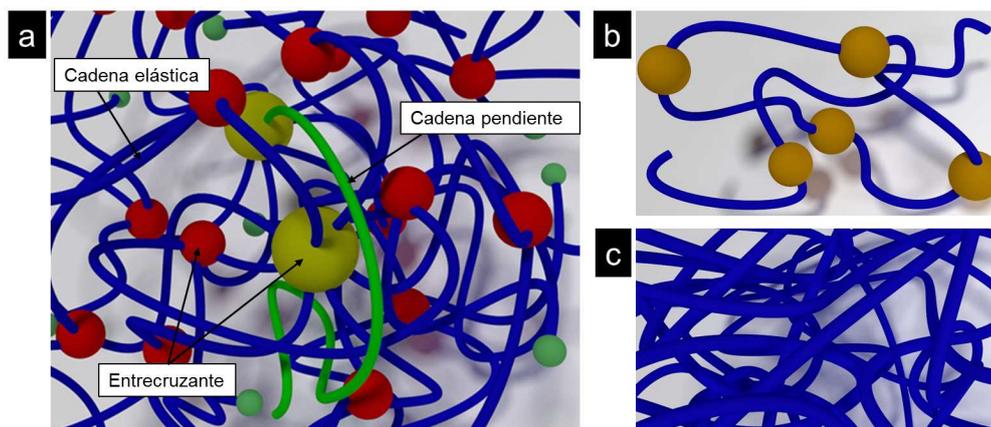


Figura 6.5: a) Representación esquemática de redes modelo de silicona de funcionalidades mixtas  $f = 4$  y  $f = 8$  obtenidas mediante la técnica de *end linking*. La funcionalidad promedio del entrecruzante puede obtenerse mediante el peso relativo de los entrecruzantes. b) En una reacción  $A_2 + B_2$ , los grupos entrecruzantes difuncionales  $A_2$  actúan como extensores de cadena del prepolímero  $B_2$ ; c) esta reacción puede llevar a una red de entrelazamientos que presenta propiedades elásticas.

Por otro lado, es preciso notar que los valores de  $D_{res}$  se aproximan a un valor diferente de cero cuando los datos son extrapolados a  $f = 2$ , caso para el cual la formación de una red se vería inhibida por completo. Una reacción de hidrosililación (*end-linking*)  $A_2 + B_2$  conducida con entrecruzantes bifuncionales ( $f = 2$ ) no va a formar una red sino que va a generar la formación de cadenas lineales con alto peso molecular dado que los grupos  $A_2$  actuarían como extensores de cadena, no permitiendo ramificaciones (Figuras 6.5.b y 6.5.c) [138]. El hecho de que  $D_{res}$  se aproxime a un valor diferente a cero para  $f = 2$  (equivalentemente  $(f - 2)/f = 0$ ) es una clara muestra de la contribución a la elasticidad de las redes de los entrelazamientos atrapados (ver figura 6.6.b). El valor de  $D_{res}$  obtenido a partir de la extrapolación a  $f = 2$  ( $D_{res}/2\pi \approx 82$  Hz) acuerda muy bien con el valor experimental reportado por Vaca Chávez y Saalwächter para fundidos poliméricos de PDMS altamente entrelazados [139]. En este caso, se encontró un valor  $D_{res} \approx 90 \pm 10$  Hz para un fundido polimérico preparado con cadenas con un peso molecular de 140 KDa [139], similar al peso molecular alcanzado durante una reacción de p-bis(dimetilsilil) benceno ( $A_2$ ) con polímeros telequéricos  $B_2$  [138].

Estos resultados, además, están en acuerdo con los datos obtenidos para el módulo elástico de equilibrio  $G_o$  de las redes utilizadas aquí. Estas muestras han sido estudiadas previamente utilizando experimentos de reología [111]. A partir de mediciones del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ), se pueden obtener los valores experimentales

para el módulo de almacenamiento de equilibrio  $G'_{\omega \rightarrow 0}$  que se muestran en la tabla 6.3 junto a aquellos obtenidos teóricamente a partir de las teorías mencionadas más adelante. 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. El inserto en la figura 6.4 muestra los datos del módulo elástico de equilibrio a frecuencias bajas en función de  $(f - 2)/f$ . La extrapolación de  $G_o$  a  $f = 2$  proporciona un valor  $G_o \approx 0.18 \pm 0.2$  MPa, que está levemente por debajo del valor del módulo de plateau de fundido de polímeros entrelazados ( $G_o^{fundido} \approx 0.2$  MPa), así como también indica la clara contribución de los entrelazamientos atrapados a la elasticidad de las redes. Estos datos de RMN y elasticidad indican, por lo tanto, que el comportamiento de estas redes puede ser bien descrito por la red *phantom* para segmentos entrelazados.

### Contribución de entrelazamientos

Hasta el momento se han considerado los modelos *affine* y *phantom* para redes perfectas. Tanto en el modelo *affine* como en el modelo *phantom* las cadenas solo “son concientes” de que son segmentos de una red polimérica porque sus extremos están conectados a puntos de entrecruzamiento. En estas teorías clásicas, los monómeros que forman la cadena, y que se encuentran lejos de los extremos de la misma, no “sienten” ninguna restricción potencial en estos modelos clásicos simples.

En redes reales hechas de cadenas poliméricas lineales relativamente largas, las cadenas de la red se imponen restricciones topológicas mutuamente ya que no pueden atravesarse. La importancia de estas restricciones topológicas denominadas entrelazamientos fue discutida por primera vez por Treolar alrededor de 1940. Desde entonces, muchos modelos que buscan dar cuenta de los efectos de los entrelazamientos en polímeros han sido propuestos. Sin embargo, hasta el momento formular una imagen clara de qué es un entrelazamiento realmente sigue siendo difícil. A pesar de que la noción de entrelazamientos individuales es algo vaga, Edwards demostró que la esencia de los entrelazamientos puede ser descrita mediante el modelo del tubo (ver sección 2.3). El número de monómeros entre dos entrelazamientos,  $N_e$ , define la longitud de entrelazamiento y es característico de cada material polimérico.

El número de entrelazamientos y con ello el número de restricciones topológicas por cadena se incrementa al aumentar el peso molecular del polímero. La probabilidad de movimientos laterales de los segmentos se ve drásticamente reducida con los puntos de entrelazamiento. Cada segmento entrelazado tiene peso molecular de entrelazamiento  $M_e = N_e M_0$ ; y en consecuencia, el segmento entrelazado reemplaza efectivamente el segmento de la cadena en la determinación del módulo de redes compuestas por largos segmentos.

Tradicionalmente, la influencia de los entrelazamientos en redes entrelazadas es interpretada como aditiva en la densidad de entrecruzamientos efectivos ( $1/M_c + 1/M_e$ ), la cual determina el valor de  $D_{res}$  medido. Para tener en cuenta los entrelazamientos físicos a lo largo de los años se han hecho varias modificaciones al modelo *phantom* en términos de sus contribuciones al módulo de equilibrio. En particular, Langley y Graessley sugirieron que la contribución de los entrelazamientos puede ser adicionada al módulo de almacenamiento de equilibrio, proponiendo así una nueva forma para el módulo de almacenamiento de equilibrio que considera los entrelazamientos atrapados:

$$G'_{\omega \rightarrow 0} = (\nu - h\mu)RT + G_e T_e, \quad (6.12)$$

donde  $h$  es un parámetro empírico entre 0 y 1,  $T_e$  es la fracción de entrelazamientos en la red y  $G_e$  es la máxima contribución al módulo debido a entrelazamientos,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta [107, 128, 140, 141],  $\nu$  representa los fragmentos de cadenas elásticamente activos, mientras que  $\mu$  representa la densidad de puntos de entrecruzamiento elásticamente activos. Varios grupos han investigado la validez y aplicación de esta teoría. En particular, Villar y Vallés observaron en experimentos de hinchamiento en redes modelo que para poder describir los resultados experimentales a partir de valores teóricos, es necesario incorporar la contribución de los entrelazamientos físicos a las propiedades de equilibrio elástico propuesta por Langley y Graessley [36, 111]. Los resultados teóricos obtenidos mediante la ecuación 6.12 en dicha investigación se contrastaron con valores calculados a partir de dos modelos que no contemplan los entrelazamientos. Por un lado, considerando un modelo *affine* se tiene para el módulo elástico [142]

$$G'_{\omega \rightarrow 0} = \nu RT \quad (6.13)$$

mientras que el modelo *phantom* propone

$$G'_{\omega \rightarrow 0} = (\nu - h\mu)RT \quad (6.14)$$

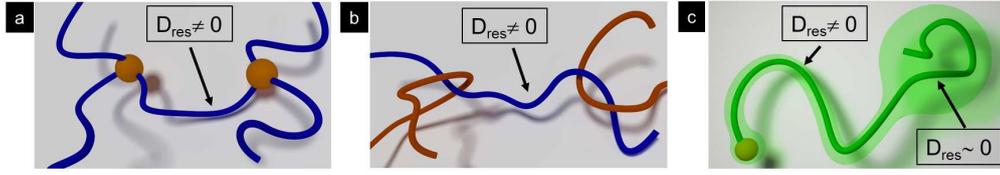


Figura 6.6: Los paneles a)-c) muestran las fuentes de contribución a  $D_{res}$  en redes poliméricas. a) Cadenas elásticamente activas unidas por ambos extremos a la red; b) Entrelazamientos atrapados; y c) Entrelazamientos atrapados transitoriamente: dinámica de relajación de cadenas pendientes.

Siguiendo el trabajo de Acosta y colaboradores, se presupone una relación lineal entre el módulo de almacenamiento de equilibrio y la constante de acoplamiento dipolar  $D_{res}$  [25]. Por lo que, se espera que la contribución de los entrelazamientos al acoplamiento dipolar residual sea análogo al descrito en la ecuación 6.12.

Dentro de este enfoque y teniendo en cuenta los modelos propuestos por Lang y Sommer y Saalwächter y otros [57, 123, 137] representados en las ecuaciones 6.8, 6.9 y 6.12, aquí se propuso una expresión para la constante de acoplamiento dipolar residual de redes libres de defectos ( $ld$ ),  $D_{res}^{ld}$  que tiene en cuenta los entrelazamientos presentes en las redes,

$$D_{res}^{ld} = \frac{A}{M_c} \frac{(f-2)}{f} + T_e D^o / 2\pi \quad (6.15)$$

donde  $M_c$  es el peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento.  $f$  es la funcionalidad,  $D^o/2\pi$  da cuenta del acoplamiento dipolar residual asociado a un fundido entrelazado,  $T_e$  es la fracción de entrelazamientos atrapados, y el factor de proporcionalidad  $A$  es un valor que depende del polímero investigado. Si se considera a  $M_{nB2}$  como el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento  $M_c$ , asumiendo que ésta es una buena aproximación para redes "perfectas" para las cuales el avance de reacción se aproxima a  $p \approx 1$ , el ajuste de los datos para estas redes en la figura 6.4 con la ecuación 6.15 resulta en  $A = 2400$  Hzkg/mol, diferente del valor predicho a partir del modelo propuesto por Saalwächter y otros (ecuación 6.9) [21]. Los valores de  $T_e$  obtenidos aquí mediante RMN ( $T_e = 0.91$ ) están en buen acuerdo con los valores obtenidos mediante reología ( $T_e = G_o/G_o^{fundido} = 0.9$ ) y predicciones teóricas ( $T_e = 0.8$ ) [143]. Por lo tanto, estos experimentos de RMN confirman que las fuentes de elasticidad de estas redes son: los segmentos elásticamente activos, los entrecruzamientos y los entrelazamientos atrapados. Más importante aún es el hecho de que la linealidad de  $D_{res}$  vs  $(f-2)/f$  claramente indica que la fracción de entrelazamientos atrapados es independiente de la topología de la red, que se supone que está controlada aquí por la funcionalidad de los

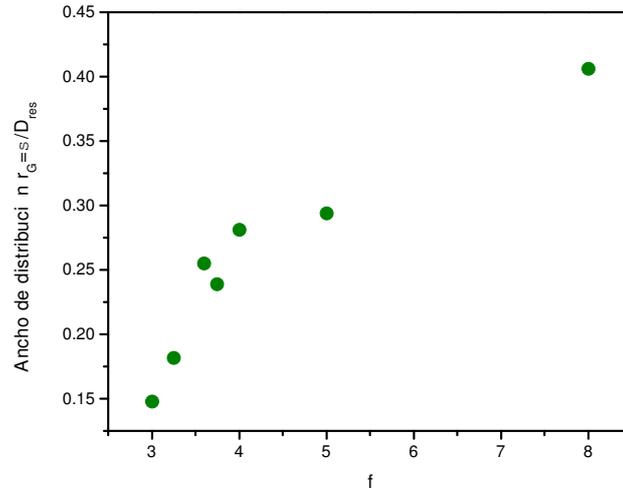


Figura 6.7: Variación del ancho relativo de las distribuciones de las constantes de acoplamiento  $D_{res}$  para las redes con funcionalidad mixta y sin defectos agregados obtenidos a partir de la ecuación 6.11.

puntos de entrecruzamiento.

#### 6.2.1.1. Ancho de distribución de $D_{res}$ e inhomogeneidad de las redes.

Evaluando el ancho de distribución de  $D_{res}$  de las redes, a partir de la razón  $r_G = \sigma / D_{res}$ , se puede estudiar la inhomogeneidad de las redes. Esta inhomogeneidad (ancho de la distribución) está asociada a las inhomogeneidades espaciales de entrecruzamiento de las redes, o a la presencia de defectos, o a ambas. En particular, para este conjunto de redes "perfectas" se evaluó  $r_G$  en función de la funcionalidad  $f$  de las redes. Los resultados para  $r_G$  se muestran en la figura 6.7, donde se puede observar claramente un aumento en la inhomogeneidad de las redes con el aumento de la funcionalidad de las mismas.

#### 6.2.2. Redes con adición controlada de defectos

La influencia de los defectos sobre los parámetros elásticos de las redes modelo de PDMS con cadenas pendientes se estudió utilizando redes modelo con diferentes funcionalidades del punto de entrecruzamiento ( $f = 3, 4$ ) y 20 wt. % de cadenas pendientes  $B_1$ , y redes modelo con funcionalidad constante ( $f = 5$ ) y concentraciones de defecto que varían entre el 1 wt. % y el 15 wt. %. Los valores de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$  se muestran en la figura 6.4 en función de  $(f - 2)/f$ , junto con los valores para redes "perfectas". Se puede observar en dicha figura cómo para las redes con defectos agregados los valores de

$D_{res}$  se alejan del comportamiento lineal que presentan aquellos obtenidos para las redes "perfectas", al mismo tiempo que están por debajo de éstos últimos. Es claro que el modelo *phantom* no describe completamente los acoplamientos dipolares obtenidos para las redes con defectos, donde se puede observar que las interacciones dipolares disminuyen con la presencia de cadenas poliméricas pendientes. Este hecho, reflejado en el decaimiento de  $D_{res}$  con la adición de material pendiente, está en resonancia con los cambios estructurales que se generan en las redes de PDMS por la inclusión de cadenas monofuncionales. Por un lado, en las redes con funcionalidad  $f = 5$  y concentración variable de material pendiente, el aumento en la concentración de defectos estructurales genera un descenso en la densidad de entrecruzamientos efectivos  $\mu$  y de cadenas elásticamente activas  $\nu$ , así como el aumento de las fracciones de material pendiente  $W_P$ . Es por esto que en estas redes puede observarse con el aumento de la concentración de  $B_1$  la disminución de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$  y con ello de la elasticidad de la red. Por otro lado, con el aumento de la funcionalidad  $f$  se genera un incremento en las densidades de cadenas elásticamente activas  $\nu$  y de entrecruzamientos efectivos  $\mu$ , y con ello una mayor elasticidad de la red y un aumento en  $D_{res}$ . Esto es así, ya que es más difícil para el entrecruzante trifuncional considerar sus moléculas como entrecruzamientos efectivos <sup>2</sup> porque esto significaría haber reaccionado con el precursor  $B_2$  en todos sus extremos reactivos, a diferencia de lo que ocurre con los otros entrecruzantes de funcionalidad mayor a 3. Esto se puede ver con mayor claridad cuando se compara el valor de  $D_{res}$  obtenido para redes con  $f = 3$  y  $f = 4$  con 20 wt. % de material pendiente del mismo peso molecular  $M_{wB1}$ .

Ahora la pregunta que se nos presenta es de qué forma los defectos contribuyen a la elasticidad de las redes, a través de un modelo que describa el valor de  $D_{res}$  en término de los parámetros estructurales de la red, como son los ya considerados  $f$ ,  $M_c$  y la contribución de entrelazamientos atrapados, así como también algún parámetro vinculado a la presencia de defectos en las redes. Cabe aclarar que al variar la estructura de las redes con la adición de cadenas monofuncionales  $B_1$ , cambian los valores teóricos para el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento  $M_c$ . No obstante, considerar estas variaciones en  $M_c$  no son suficientes

---

<sup>2</sup>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.

para explicar el comportamiento de la elasticidad de las redes, entendiendo que lo que se busca es encontrar una formulación para  $D_{res}$  que arroje un comportamiento lineal cuando se grafica  $D_{res}$  vs dicha formulación.

A pesar de que las cadenas  $B_1$  modifican la estructura de la red eliminando un determinado número de entrecruzantes elásticamente activos, su efecto de *dilución dinámica* depende de la escala temporal considerada como ya se vio en el capítulo anterior [93]. A tiempos muy largos, las cadenas  $B_1$  no participan de la respuesta elástica de las redes, y su efecto neto es hinchar la red y reducir el módulo elástico. Sin embargo, a tiempos intermedios la memoria del material pendiente no se pierde completamente y los denominados *entrelazamientos atrapados transitoriamente* [26] también contribuyen a la respuesta elástica. Dado que el tiempo de relajación del material pendiente depende fuertemente del peso molecular del mismo [93]), en las escalas típicas de los experimentos de DQ de RMN la fracción del material que aún se encuentra sin relajar también contribuye a  $D_{res}$ . Dado que la relajación de las cadenas pendientes es relativamente lenta aquellos segmentos de las cadenas que están atrapados transitoriamente en la red, la parte de la cadena que permanece en la configuración inicial, incrementan la elasticidad de la red, mientras que la porción relajada actúa como un diluyente efectivo para el cual  $D_{res} = 0$  (ver figura 6.6). El porcentaje de material pendiente que contribuye a la elasticidad varía con la temperatura como se vio en los resultados del capítulo 5; por lo tanto, se refleja en variaciones en  $D_{res}$  con la temperatura. Así, al aumentar la temperatura el tiempo de relajación terminal de las cadenas pendientes decrece y una fracción menor de entrelazamientos atrapados contribuye a  $D_{res}$ , y por ende una fracción mayor de material actúa como diluyente de la red.

Hace unos años, se ha demostrado que en presencia de un solvente  $\Theta$  el módulo de plateau  $G_o$  de un fundido entrelazado escala como  $G_o \propto \phi^{7/3}$ , donde  $\phi$  es la concentración de polímero en la solución [37, 126]. Siguiendo los argumentos de Milner y McLeish para polímeros estrella [96] y considerando la ancha distribución del espectro de relajación de las cadenas pendientes, se puede asumir que la fracción relajada de material pendiente actúa como un diluyente efectivo para la elasticidad de la red. Esta fracción puede ser obtenida mediante experimentos de dominio temporal de RMN (TD-RMN) [99]. Como se detalla en el capítulo anterior, el decaimiento de la magnetización transversal puede ser descrita como una suma de una contribución de tipo sólido, con peso relativo  $\omega_e$  (ec. 5.1), que proviene de las cadenas

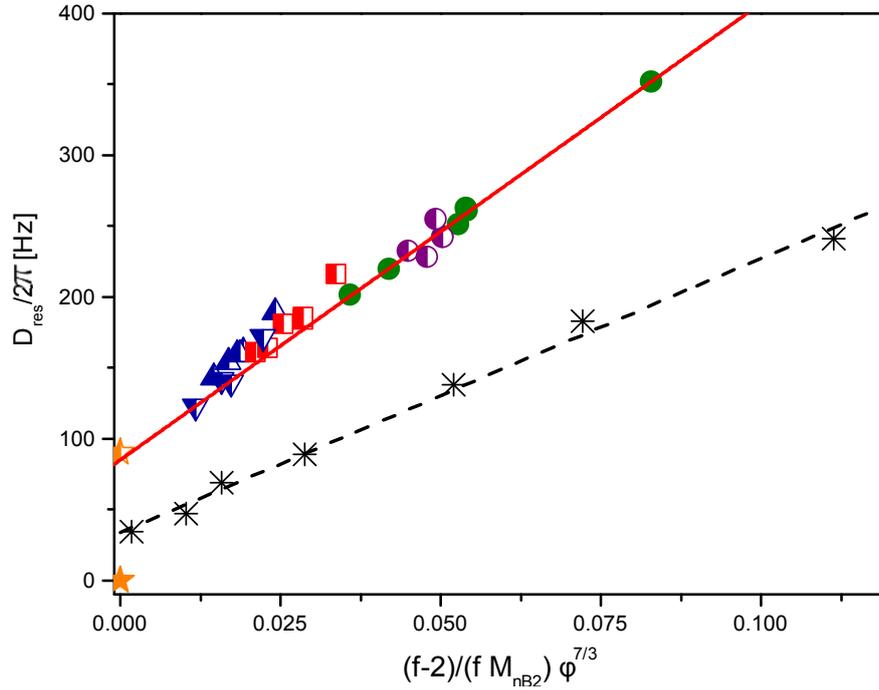


Figura 6.8: Datos de  $D_{res}$  vs valores experimentales para  $\frac{(f-2)}{f} \frac{(\phi)^{7/3}}{M_{nB2}}$  para diferentes conjuntos de redes poliméricas (el detalle de los símbolos aparece en la Fig. 6.4).

elásticamente activas y los entrelazamientos atrapados transitoriamente que persisten en la escala temporal de RMN, en adición a una contribución de tipo líquido con peso relativo  $\omega_d$  ( $\omega_d = 1 - \omega_e$ ), proveniente del material pendiente relajado (ver sección 4.6.4.2). Estos parámetros  $\omega_d$  y  $\omega_e$  se corresponden respectivamente con  $(1 - \phi)$  y  $\phi$  descritos en el marco del modelo de dilución dinámica considerando la misma escala de observación. Los valores de  $(1 - \phi)_{TD}$  obtenidos experimentalmente se presentan en las tablas 6.1 y 6.2. La figura 6.8 muestra que al graficar los valores de  $D_{res}$  en función de  $\frac{(f-2)}{f} \frac{(\phi)^{7/3}}{M_{nB2}}$ , el conjunto de datos colapsa en una dependencia lineal simple independientemente de la funcionalidad, temperatura de análisis, concentración de defectos y peso molecular de las cadenas pendientes.

Hay un factor a remarcar aquí: los datos obtenidos para las muestras con material pendiente a 440 K también colapsan sobre la recta  $\frac{(f-2)}{f} \frac{(\phi)^{7/3}}{M_{nB2}}$ . Ésto valida la hipótesis de dilución dinámica en este tipo de redes, teniendo en cuenta que los valores de  $D_{res}^{303K} > D_{res}^{440K}$  para cada una de las redes consideradas, en acuerdo con que  $\phi(T = 303K) > \phi(T = 440K)$ , considerando que tanto la funcionalidad  $f$  como el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento  $M_c$  no varían con la temperatura  $T$ , y que dicho decrecimiento en la concentración de polímero  $\phi$  con la temperatura basta para explicar el cambio con  $T$  de la elasticidad del

sistema (cambio en  $D_{res}$ ).

De manera tal de comprobar la validez del rescaleo de la interacción dipolar con  $\phi^{7/3}$ , en la figura 6.8 también se incluyen los datos obtenidos por Chassé y otros [21, 144], para redes de PDMS entrecruzadas aleatoriamente (rPDMS). Para poder comparar estos datos con los obtenidos aquí, se consideraron los valores de  $M_c$  determinados a partir de las ecuaciones 1 y 6 de la referencia [144] y los valores de la concentración de polímero en defectos ( $\phi = 1 - w_{def}$ ) y de  $D_{res}$  reportados en la referencia [21]. A pesar de que los valores de  $M_c$  son modelo dependientes [144], dentro del régimen de concentraciones explorado aquí la dependencia prácticamente lineal de  $D_{res}$  vs  $\frac{(f-2)}{f} \frac{(\phi)^{7/3}}{M_c}$  sigue siendo válida, y a pesar de que la arquitectura de este tipo de polímeros entrecruzados aleatoriamente es completamente diferente a aquella de los polímeros estudiados durante este trabajo. La reacción de entrecruzamiento aleatoria genera estructuras complejas de lazos y pendientes de bajo peso molecular que están relajadas al tiempo  $\tau_{RMN}$ . En efecto, el tamaño de los defectos y segmentos entre puntos de ramificación en estos rPDMS se estiman menores a 5000 g/mol. Tales defectos relajarían muy rápido ( $t < 10^{-2}$  s) en la escala temporal de  $\tau_{RMN}$ . Notar en este punto, que la extrapolación al punto de gel ( $f=2$ ) para estos sistemas lleva a  $D^0/2\pi \approx 35$  Hz, por encima del valor para un red sin entrelazamientos ( $D_{res} = 0$ ) y muy por debajo del valor correspondiente a un fundido de polímeros lineales entrelazados ( $D_{res}/2\pi \approx 90$  Hz). Sin embargo, dado que la estructura de las redes entrecruzadas de forma aleatoria contiene cantidades relativamente altas de ramificaciones sin entrelazar, evidentemente en este caso la red de entrelazamientos atrapados está muy diluida.

La figura 6.9 muestra  $D_{res}$  en función de los valores teóricos para  $M_c$  obtenidos mediante el método recursivo (ver apéndice A). De manera similar a los datos experimentales presentados en la figura 6.8, los valores teóricos para  $\frac{(f-2)}{fM_c} \phi^{7/3}$  también muestran una dependencia lineal con  $D_{res}$ . No obstante, en la figura 6.10 se puede notar que a pesar de que los valores teóricos y experimentales para  $\frac{(f-2)}{fM_c} \phi^{7/3}$  estén correlacionados linealmente,  $M_{nB2}$  subestima a  $M_c$ , como era de esperarse, por aproximadamente un 15 % ya que los defectos reducen la densidad de entrecruzantes elásticamente activos.

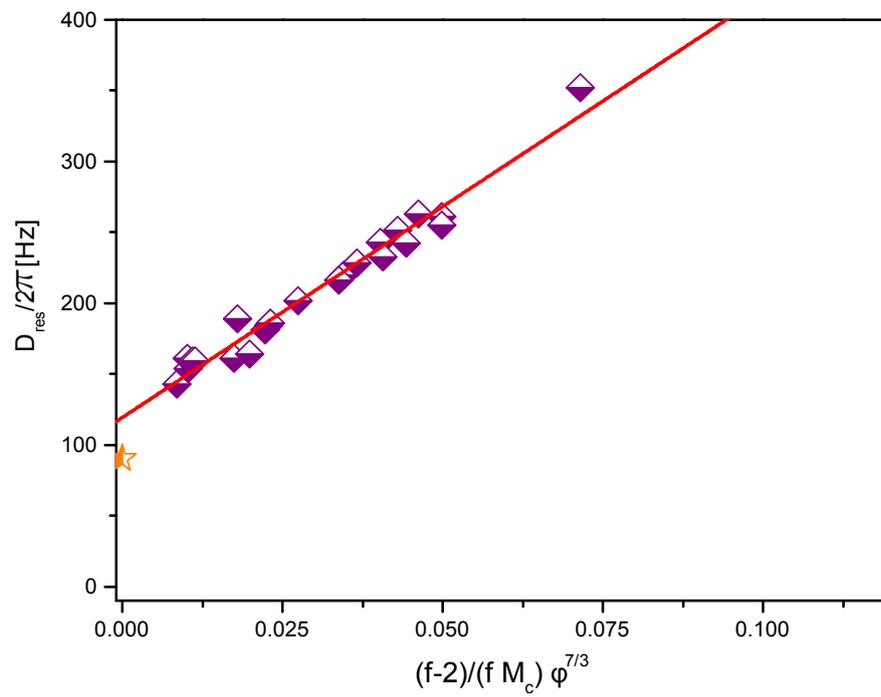


Figura 6.9:  $D_{res}$  vs. valores teóricos para  $\frac{(f-2)}{f M_c} \phi^{7/3}$ .

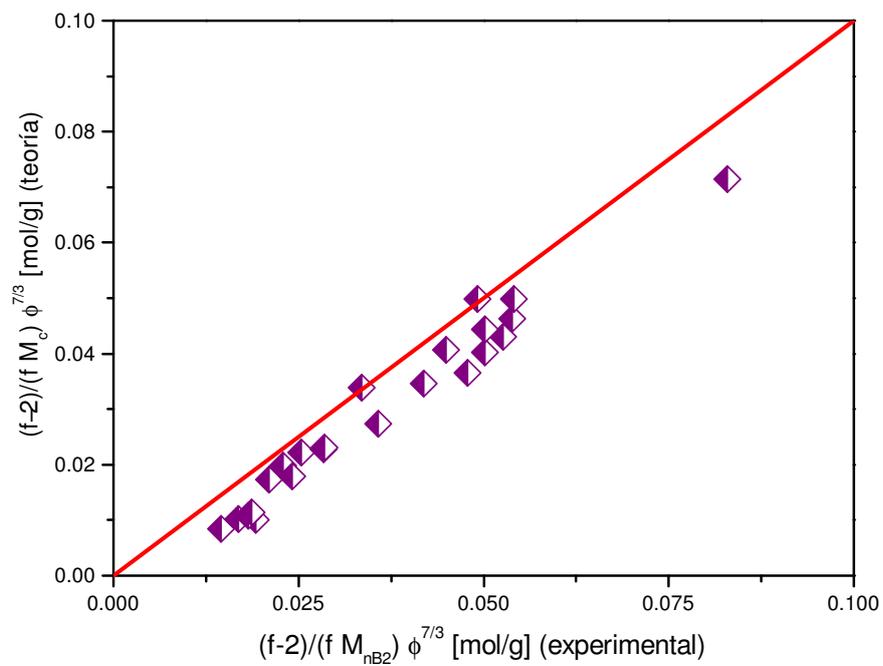


Figura 6.10: Comparación entre datos teóricos y experimentales para  $\frac{(f-2)}{f M_c} \phi^{7/3}$ . La línea continua corresponde a un ajuste lineal de los datos (pendiente  $0.85 \pm 0.02$ ), y la punteada tiene pendiente unidad.

### 6.3. Conclusiones

Se realizaron experimentos de Coherencia Cuánticas Múltiples en RMN con el fin de caracterizar la elasticidad de redes con entrecruzantes de funcionalidad mixta y contenido controlado de defectos estructurales. Se propuso una forma de describir cómo diferentes parámetros estructurales de las redes poliméricas como la funcionalidad, el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento, los defectos presentes y los entrelazamientos atrapados en las redes, afectan la elasticidad de las mismas y se relacionan para explicar la respuesta elástica de las redes en términos de la constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}$ . Usando RMN como alternativa experimental para corroborar teorías de elasticidad de redes, se obtuvo una relación que valida el modelo *phantom* en redes con defectos e incorpora el concepto de dilución dinámica para representar la forma en la cual los defectos afectan la elasticidad. Por otro lado, se demostró que la contribución de entrelazamientos atrapados puede igualar la contribución a la elasticidad proveniente del material elásticamente activo, y que la contribución de estos entrelazamientos es independiente de la topología de la red.

Este trabajo representa un punto de culminación de décadas de estudio que se enfocaron en el problema no resuelto de la contribución de entrelazamientos y defectos a la elasticidad en redes; así como también una demostración clara de la validez del modelo *phantom*.

Tabla 6.2: Redes poliméricas tri y terafuncionales preparadas con cadenas  $B_2$  con  $M_{nB_2} = 10800$  g/mol y aproximadamente 20 wt. % de cadenas lineales pendientes de diferentes pesos moleculares.

Red	$f$	$M_c$ [g/mol]	$M_C/M_{nB_2}$	$D_{res}/2\pi$ [Hz]	$(1 - \phi)_{TD}$	T [K]
0-F3	3	14500	1.34	189	0.10	303
20-F3-B1	3	19500	1.8	143	0.28	303
20-F3-B2	3	18000	1.66	154	0.23	303
20-F3-B3	3	18700	1.73	161	0.23	303
20-F3-B4	3	17800	1.65	159	0.20	303
20-F3-B5	3	18200	1.68	159	0.19	303
0-F3	3	19500	1.8	171.7	0.13	440
20-F3-B1	3	18000	1.66	122.9	0.34	440
20-F3-B2	3	18700	1.73	141.7	0.25	440
20-F3-B3	3	17800	1.65	139.6	0.22	440
20-F3-B4	3	18200	1.68	-	-	440
0-F4	4	11500	1.06	216	0.13	303
20-F4-B1	4	13600	1.26	161	0.29	303
20-F4-B2	4	13600	1.26	164	0.26	303
20-F4-B3	4	12900	1.19	181	0.23	303
20-F4-B4	4	12500	1.16	184	0.19	303
20-F4-B5	4	12500	1.16	186	0.19	303

Tabla 6.3: Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS.

Redes	$f$	$G'_{\omega \rightarrow 0}$			exptl.
		ec. 6.13	ec. 6.14	ec.6.12	
0-F4-00	3	0.261	0.087	0.229	0.267
0-F4-25	3.25	0.296	0.113	0.266	0.320
0-F4-60	3.60	0.288	0.123	0.265	0.332
0-F4-75	3.75	0.291	0.128	0.269	0.338
0-F4-100	4	0.279	0.126	0.254	0.349
0-F8-25	5	0.293	0.149	0.285	0.357
0-F8-100	8	0.330	0.247	0.416	0.504

# Capítulo 7

## Conclusiones Generales

A lo largo de esta tesis se trabajó con la técnica de RMN a través de diferentes experimentos y enfoques, con el fin de explicar el vínculo entre los parámetros obtenidos a partir de RMN y la estructura y/o propiedades de las redes poliméricas. Al mismo tiempo, se buscó evaluar los modelos teóricos propuestos para la descripción de las propiedades viscoelásticas de los sistemas. De esta forma, se ha intentado indagar en las dos grandes ramas de la ciencia de polímeros antes mencionadas: en las propiedades disipativas de las redes poliméricas, y en los modelos de elasticidad de las redes. Todas las muestras utilizadas fueron provistas y sintetizadas por investigadores de la Planta Piloto de Ingeniería Química de Bahía Blanca (PLAPIQUI), además de la caracterización estructural de las mismas a través del método recursivo. A partir de los métodos de síntesis utilizados por este grupo es posible obtener redes modelo con características específicas.

En una primera etapa de la investigación se estudió la dinámica de entrelazamientos físicos, esto es la relajación de la contribución de distintos tipos de defectos a la elasticidad de las redes. Esto se hizo a partir del estudio de la variación con el tiempo de la contribución de tipo elástica a la señal de relajación transversal de protones de RMN  $\omega'_e(t)$  (gracias al uso del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura). Se consideró que la fracción de defecto sin relajar, en la escala de observación de los experimentos de RMN, contribuye elásticamente a la señal de RMN; y que dicha fracción puede ser modelada combinando los modelos del tubo, reptación y *arm retraction*. Para ello se trabajó con dos conjuntos de redes: por un lado, redes sintetizadas con adición de diferentes concentraciones de cadenas libres; por el otro, con redes preparadas con bajos porcentajes de cadenas pendientes de diferentes

pesos moleculares.

En el caso de redes con adición de cadenas libres, a partir de los datos obtenidos de la fracción  $\omega_e$  de material que contribuye elásticamente a la señal de RMN en función de la temperatura (o análogamente del tiempo), se pudo ver que la técnica de RMN es capaz de distinguir diferencias en la composición de redes con porcentajes de cadenas libres atrapadas que difieren en un 0.02 %, demostrando la alta sensibilidad de la técnica. Esto permitió observar la diferencia en la eficiencia de extracción de material soluble de las redes con el aumento del peso molecular del mismo. Para la descripción del comportamiento con el tiempo de la fracción de material que contribuye elásticamente a la señal de RMN,  $\omega'_e(t)$ , se consideró el modelo propuesto por Milner para la relajación del material soluble y la modificación de la teoría de *arm retraction* para describir la contribución transitoria de los defectos pendientes. El ajuste de los datos,  $\omega'_e(t)$ , permitió la cuantificación precisa del contenido de cadenas elásticas ,pendientes y solubles dentro de la red, con un acuerdo mejor al 1 % con los valores obtenidos por hinchamiento para la fracción de material soluble  $W_g^{sw}$ . Este resultado representa una validación de los modelos considerados aquí para la descripción de la relajación de estos tipos de defectos. Por otro lado, se demostró que la presencia de material soluble durante la síntesis no modifica la estructura de las redes poliméricas (observando los valores del avance de reacción obtenidos mediante RMN). Pudiendo concluir que la presencia de defectos solubles solo proporciona un efecto de dilución en las redes, disminuyendo su módulo de relajación.

En redes preparadas con cadenas monofuncionales de diferente peso molecular, el análisis es mucho más complejo. Esto sucede debido a que la unión de material pendiente a la red elimina material elástico a raíz de la disminución de puntos de entrecruzamientos elásticos. Así se genera un número mayor de defectos con estructuras más complejas. En este trabajo, se buscó entender qué tipo de defectos se generan a partir de la incorporación de cadenas monofuncionales durante la síntesis de las redes y cómo estos defectos contribuyen las propiedades disipativas. Considerando el modelo de *arm retraction* para simular la relajación de las restricciones impuestas sobre los defectos, y la fracción de distintas especies de material pendiente obtenida mediante la teoría de campo medio, se logró describir la relajación de  $\omega'(t)$ . A partir de esto, se vio que hay un alto contenido de material pendiente con estructura compleja en redes sintetizadas de esta forma. La contribución de estos defectos ramificados

es más notoria en la red preparada con cadenas monofuncionales de bajo peso molecular. Esto puede ocurrir por dos motivos: i) como la relajación es más rápida en cadenas con bajo peso molecular, a tiempos largos la contribución a la elasticidad está dictada principalmente por las pequeñas cantidades de defectos más complejos con peso molecular por encima de  $M_{wB_1}$  (hecho que se ve atenuado cuando las cadenas monofuncionales son más largas). ii) El porcentaje de material pendiente es mayor en las redes sintetizadas con cadenas monofuncionales  $B_1$  que en las otras redes. El ajuste de los datos de RMN para  $\omega'(t)$ , devolvió las fracciones de material pendiente de tipo  $B_2 + B_2 + B_2$  y  $B_2 + B_2 + M_1$  presentes en las redes, dichos valores están por encima de los valores esperados. Esto puede estar vinculado a la presencia de entrelazamientos permanentes en las redes que debería considerarse en el ajuste de forma adicional.

Los modelos de elasticidad de redes (*affine* y *phantom*) se evaluaron a partir del uso de un conjunto de redes con funcionalidad variable. A pesar de que ambos modelos fueron propuestos hace aproximadamente 8 décadas, en algunos trabajos se utilizan de manera indistinta y las pruebas acerca de la validez de los mismos han sido indirectas o poco precisas. A partir de la medición de la constante de acoplamiento residual  $D_{res}$  en experimentos de Coherencias Cuánticas Múltiples se encontró una fuerte relación entre la elasticidad de las redes y la funcionalidad de las mismas, reflejada en un incremento lineal de la constante  $D_{res}$  con  $(f-2)/f$ . Aquí, es preciso hacer hincapié en que hasta el momento no hay en la literatura una demostración experimental tan clara de la validez del modelo *phantom*. A partir de la extrapolación de  $D_{res}$  a  $f = 2$  se demostró que la contribución de entrelazamientos atrapados a la elasticidad de las redes no solo es equivalente a la contribución del material elásticamente activo, sino que es independiente de la topología de la red.

Además, tanto el modelo *affine* como el modelo *phantom* se basan en redes ideales compuestas solo por cadenas elásticamente activas unidas a la red por ambos extremos. Sin embargo, la generación de distintos tipos de defectos durante la síntesis de redes poliméricas es prácticamente inevitable en cualquier método de síntesis. Al igual que en las cadenas elásticamente activas, los defectos presentes en las redes, tales como cadenas pendientes, cadenas libres atrapadas y lazos presentan sus propios mecanismos de relajación, generando aportes cruciales a las propiedades viscoelásticas y disipativas de la red, lo cual las hace óptimas para aplicaciones que impliquen disipación controlada de energía o absorción dinámica, como en

la industria de neumáticos. La contribución de dichos defectos a la elasticidad de las redes es transitoria; muchos modelos buscan describir la relajación dinámica de estas componentes de los sistemas poliméricos, es decir la relajación de las restricciones a las que están sometidas dichas cadenas por su entorno. El papel que juegan las restricciones a los movimientos de los defectos es la contribución transitoria las fracciones no relajadas a la elasticidad de las redes.

La contribución de los defectos se estudió a partir de la medición de  $D_{res}$  en redes con adición de diferentes concentraciones de cadenas pendientes de distinto peso molecular. La acción de estos defectos pudo describirse en términos del concepto de dilución dinámica. Estos resultados se condensaron en un modelo que describe en una "*ley universal*" cómo las distintas componentes de una red (defectos, funcionalidad, peso molecular entre puntos de entrecruzamiento) afectan su elasticidad. Este último resultado, que retoma los resultados anteriores de esta tesis de dinámica de defectos para la comprensión de los datos, es muy significativo. Esta investigación representa un punto de culminación de décadas de estudio enfocadas en el problema sin resolver de la contribución de defectos y entrelazamientos a la elasticidad de las redes.

## Capítulo 8

# Trabajos publicados durante el desarrollo de esta tesis

Los resultados más sobresalientes de esta tesis fueron publicados en:

- F. Campise, L. E. Roth, R. H. Acosta, M. A. Villar, E. M. Vallés, G. A. Monti, D. A. Vega. Contribution of Linear Guest and Structural Pendant Chains to Relaxational Dynamics in Model Polymer Networks Probed by Time-Domain  $^1\text{H}$  NMR. *Macromolecules*, 49 (1), 387–394, 2016.

- F. Campise, D. C. Agudelo, R. H. Acosta, M. A. Villar, E. M. Vallés, G. A. Monti, D. A. Vega. Contribution of Entanglements to Polymer Network Elasticity. Aceptado en *Macromolecules*.

# Apéndice A

## Apéndice

### A.1. Propiedades estadísticas de redes poliméricas: 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 caro]. El método utilizado para el cálculo de los distintos parámetro utilizados en esta tesis es el método clásico, que concuerda con los datos experimentales en sistemas similares a los estudiados aquí. 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].

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

- Todos los grupos funcionales son igualmente reactivos.

- Cada grupo funcional reacciona independientemente de los restantes.
- No existen reacciones intramoleculares (lazos cerrados).

Una de las metodologías para la descripción del proceso de polimerización ramificada por pasos, aquella considerada por el grupo de Vallés de la Planta Piloto de Ingeniería Química para el cálculo de la estructura de las muestras utilizadas durante esta tesis, es el método recursivo directo desarrollado por Miller y col. [20-21]. En particular Bibbó y Vallés [22] han realizado modificaciones a este método permitiendo el modelado de 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. Luego, 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 detallan los cálculos para la determinación de estructura de las redes con funcionalidad mixta realizados por la Dra. Agudelo de la PLAPIQUI durante su tesis de doctorado [111], que no habían sido antes publicados para este tipo de redes.

### A.1.1.1. Sistemas $A_f + A_k + B_2$

El conjunto de redes con entrecruzantes de funcionalidad mixta fue preparado a partir de una mezcla en reacción de un prepolímero bifuncional con grupos reactivos funcionales en los extremos de la cadena ( $B_2$ ) y mezclas de entrecruzantes polifuncionales  $A_f$  y  $A_k$  ( $f = 3, 4$ ;  $k = 3, 8$ ). La estructura de las redes poliméricas obtenida a partir de este procedimiento depende del avance de reacción máximo ( $p$ ) y de los contenidos relativos en los cuales los precursores son mezclados en la formulación inicial de la reacción de entrecruzamiento. Dado que las reacciones fueron llevadas a cabo sin diluyentes, el máximo avance de reacción en las redes se aproxima a la unidad y que los precursores difuncionales  $B_2$  son lo suficientemente

largos y flexibles para presentar un adistancia extremo a extremo Gaussiana, puede esperarse que la concentración de lazos sea despreciable [99].

Para este sistema, el imbalance inicial estequiométrico  $r$  está dado por:

$$r = \frac{f[A_f]_0 + k[A_k]_0}{2[B_2]_0} \quad (\text{A.1})$$

donde  $[A_f]_0$ ,  $[A_k]_0$  y  $[B_2]_0$  son las concentraciones iniciales de entrecruzantes y grupos reactivos difuncionales, respectivamente. Las concentraciones relativas de grupos  $f$ ,  $w$ , puede expresarse como:

$$w = \frac{f[A_f]_0}{f[A_f]_0 + k[A_k]_0} \quad (\text{A.2})$$

La fracción en peso de entrecruzantes  $A_f$  ( $W_{A_f}$ ) y  $A_k$  ( $W_{A_k}$ ) y de prepolímeros difuncionales  $B_2$  ( $W_{B_2}$ ) están dadas por:

$$W_{A_f} = \frac{Mn_{A_f}}{Mn_{A_f} + \frac{f}{2wr}Mn_{B_2} + \frac{f}{k} \frac{(1-w)}{w} Mn_{A_k}} \quad (\text{A.3})$$

$$W_{A_k} = \frac{Mn_{A_k}}{Mn_{A_k} + \frac{k}{2(1-w)r}Mn_{B_2} + \frac{k}{f} \frac{w}{(1-w)} Mn_{A_f}} \quad (\text{A.4})$$

$$W_{B_2} = \frac{Mn_{B_2}}{Mn_{B_2} + \frac{2wr}{f}Mn_{A_f} + \frac{2(1-w)r}{k}Mn_{A_k}} \quad (\text{A.5})$$

donde  $Mn_{A_f}$ ,  $Mn_{A_k}$  y  $Mn_{B_2}$  son los pesos moleculares de los entrecruzantes  $A_f$ ,  $A_k$  y de las cadenas difuncionales  $B_2$ , respectivamente.

Basado en el modelo de Miller-Macosko model, se define  $P(F_{A,B}^{out})$  ( $P(F_{A,B}^{in})$ ) como la probabilidad de que, al observar hacia afuera (adentro) desde un grupo  $A$  o  $B$ , la reacción lleve a una estructura finita o pendiente en vez de a una red infinita [97].

Siguiendo el método recursivo, se tiene [145]:

$$P(F_A^{in}) = wP(F_A^{out})^{f-1} + (1-w)P(F_A^{out})^{k-1} \quad (\text{A.6})$$

$$P(F_A^{out}) = (1-p) + pP(F_B^{in}) \quad (\text{A.7})$$

$$P(F_B^{in}) = P(F_B^{out}) \quad (\text{A.8})$$

$$P(F_B^{out}) = (1 - rp) + rpP(F_A^{in}) \quad (\text{A.9})$$

$$P(F_B^{out}) = (1 - rp^2) + rp^2wP(F_A^{out})^{f-1} + rp^2(1 - w)P(F_A^{out})^{k-1} \quad (\text{A.10})$$

En términos de estas probabilidades, las fracciones en peso de material elástico  $W_E$ , pendiente  $W_P$  y soluble  $W_S$ , pueden ser expresadas como:

$$\begin{aligned} W_E = W_{Af} & \left[ (1 - P(F_A^{out})^f) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{i}{f}\right) [P(F_A^{out})]^{f-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\ & + W_{Ak} \left[ (1 - P(F_A^{out})^k) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{i}{k}\right) [P(F_A^{out})]^{k-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\ & + W_{B_2} (1 - P(F_B^{out}))^2 \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

$$\begin{aligned} W_P = W_{Af} & \left[ fP(F_A^{out})^{f-1}(1 - P(F_A^{out})) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{f-i}{f}\right) [P(F_A^{out})]^{f-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\ & + W_{Ak} \left[ kP(F_A^{out})^{k-1}(1 - P(F_A^{out})) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{k-i}{k}\right) [P(F_A^{out})]^{k-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\ & + 2W_{B_2} P(F_B^{out})(1 - P(F_B^{out})) \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

$$W_S = W_{Af} P(F_B^{out})^f + W_{Ak} P(F_B^{out})^k + W_{B_2} P(F_B^{out})^2 \quad (\text{A.13})$$

### A.1.2. Sistemas $A_f + A_k + B_2 + B_1$

En este caso, el contenido relativo  $v$  de grupos reactivos  $B_2$  y el imbalance estequiométrico  $r$  están dados por:

$$v = \frac{2[B_2]_0}{2[B_2]_0 + [B_1]_0} \quad (\text{A.14})$$

$$r = \frac{f[A_f]_0 + k[A_k]_0}{2[B_2]_0 + [B_1]_0} \quad (\text{A.15})$$

La fracción en peso de entrecruzantes  $A_f$  ( $W_{A_f}$ ) y  $A_k$  ( $W_{A_k}$ ), prepolímeros difuncionales  $B_2$  ( $W_{B_2}$ ) y prepolímeros monofuncionales  $B_1$  ( $W_{B_1}$ ) pueden ser expresados como:

$$W_{A_f} = \frac{Mn_{A_f}}{Mn_{A_f} + \frac{fv}{2wr}Mn_{B_2} + \frac{f(1-w)}{k}Mn_{A_k} + \frac{f(1-v)}{wr}Mn_{B_1}} \quad (\text{A.16})$$

$$W_{A_k} = \frac{Mn_{A_k}}{Mn_{A_k} + \frac{kv}{2(1-w)r}Mn_{B_2} + \frac{k}{f} \frac{w}{(1-w)}Mn_{A_f} + \frac{k(1-v)}{(1-w)r}Mn_{B_1}} \quad (\text{A.17})$$

$$W_{B_2} = \frac{Mn_{B_2}}{Mn_{B_2} + \frac{2wr}{fv}Mn_{A_f} + \frac{2(1-w)r}{kv}Mn_{A_k} + \frac{2(1-v)}{v}Mn_{B_1}} \quad (\text{A.18})$$

$$W_{B_1} = \frac{Mn_{B_1}}{Mn_{B_1} + \frac{2wr}{f(1-v)}Mn_{A_f} + \frac{2(1-w)r}{k(1-v)}Mn_{A_k} + \frac{v}{2(1-v)}Mn_{B_2}} \quad (\text{A.19})$$

Para este sistema, las probabilidades son:

$$P(F_A^{in}) = wP(F_A^{out})^{f-1} + (1-w)P(F_A^{out})^{k-1} \quad (\text{A.20})$$

$$P(F_A^{out}) = (1-p) + pP(F_B^{in}) \quad (\text{A.21})$$

$$P(F_B^{in}) = vP(F_B^{out}) \quad (\text{A.22})$$

$$P(F_B^{out}) = (1-rp) + rpP(F_A^{in}) \quad (\text{A.23})$$

$$P(F_B^{out}) = (1-rp^2v) + rp^2vwP(F_A^{out})^{f-1} + rp^2v(1-w)P(F_A^{out})^{k-1} \quad (\text{A.24})$$

En términos de estas probabilidades, la fracción en peso de material elástico  $W_E$ , pendiente  $W_P$  y soluble  $W_S$ , son:

$$\begin{aligned}
W_E = W_{Af} & \left[ (1 - P(F_A^{out})^f) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{i}{f}\right) [P(F_A^{out})]^{f-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\
& + W_{Ak} \left[ (1 - P(F_A^{out})^k) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{i}{k}\right) [P(F_A^{out})]^{k-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\
& + W_{B_2} (1 - P(F_B^{out}))^2 \quad (A.25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
W_P = W_{Af} & \left[ f P(F_A^{out})^{f-1} (1 - P(F_A^{out})) + \sum_{i=2}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{f-i}{f}\right) [P(F_A^{out})]^{f-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\
& + W_{Ak} \left[ k P(F_A^{out})^{k-1} (1 - P(F_A^{out})) + \sum_{i=2}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{k-i}{k}\right) [P(F_A^{out})]^{k-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\
& + 2W_{B_2} P(F_B^{out}) (1 - P(F_B^{out})) + W_{B_1} (1 - P(F_B^{out})) \quad (A.26)
\end{aligned}$$

$$W_S = W_{Af} P(F_B^{out})^f + W_{Ak} P(F_B^{out})^k + W_{B_2} P(F_B^{out})^2 + W_{B_1} P(F_B^{out}) \quad (A.27)$$

De acuerdo a este enfoque, una vez que la fracción de solubles ha sido determinada experimentalmente, las ecuaciones presentadas arriba, pueden ser utilizadas para determinar el grado de reacción máximo y así las fracciones de material pendiente y elástico.

#### A.1.2.1. Peso molecular entre puntos de entrecruzamiento $M_C$

Para los dos sistemas descritos arriba, el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento puede ser expresado como:

$$M_C = W_E / \nu \quad (A.28)$$

donde la fracción de cadenas elásticamente efectivas  $\nu$  está dada por:

$$\begin{aligned}
\nu = W_{Af} / M_{Af} & \left[ \sum_{i=3}^{f-1} \binom{f}{i} \left(\frac{i}{2}\right) [P(F_A^{out})]^{f-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \\
& + W_{Ak} / M_{Ak} \left[ \sum_{i=3}^{k-1} \binom{k}{i} \left(\frac{i}{2}\right) [P(F_A^{out})]^{k-i} [1 - P(F_A^{out})]^i \right] \quad (A.29)
\end{aligned}$$

# Bibliografía

- [1] H. Staudinger and J. Fritschi. Über isopren und kautschuk. 5. mitteilung. Über die hydrierung des kautschuks und über seine konstitution. *Helvetica Chimica Acta*, 5(5):785–806, 1922.
- [2] Stephanie J. Benight, Chao Wang, Jeffrey B.H. Tok, and Zhenan Bao. Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1961 – 1977, 2013. Topical issue on Conductive Polymers.
- [3] S. Heile, S. Rosenberger, A. Parker, B. Jefferson, and E.J. McAdam. Establishing the suitability of symmetric ultrathin wall polydimethylsiloxane hollow-fibre membrane contactors for enhanced {CO<sub>2</sub>} separation during biogas upgrading ", journal = "journal of membrane science. 452:37 – 45, 2014.
- [4] Thomas Billiet, Mieke Vandenhaute, Jorg Schelfhout, Sandra Van Vlierberghe, and Peter Dubruel. A review of trends and limitations in hydrogel-rapid prototyping for tissue engineering. *Biomaterials*, 33(26):6020 – 6041, 2012.
- [5] Howard Colquhoun and Bert Klumperman. Self-healing polymers. *Polym. Chem.*, 4:4832–4833, 2013.
- [6] E. M. Vallés and C. W. Macosko. The effect of network structure in the equation of rubber elasticity. *Rubber Chemistry and Technology*, 49(5):1232–1237, 1976.
- [7] M. Morton, L. J. Fetters, J. Inomata, D. C. Rubio, and R. N. Young. Synthesis and properties of uniform polyisoprene networks. i. synthesis and characterization of 1,4-dihydroxy-polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 49(2):303–319, 1976.

- [8] L. Villar. *Phd Thesis*. PhD thesis, Universidad Nacional del sur, Bahía Blanca, Argentina, 1991.
- [9] M. A. Bibbó and E. M. Vallés.
- [10] C. Sarmoria, E. M. Vallés, and D. R. Miller.
- [11] Marcelo A. Villar, Miguel A. Bibbó, and Enrique M. Vallés. Synthesis and characterization of monodisperse  $\alpha,\omega$ -divinylpolydimethylsiloxane and  $\omega$ -vinylpolydimethylsiloxane. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 29(4-5):391–400, 1992.
- [12] Kenji Urayama, Takanobu Kawamura, and Shinzo Kohjiya. Structure-mechanical property correlations of model siloxane elastomers with controlled network topology. *Polymer*, 50(2):347 – 356, 2009.
- [13] Diana C. Agudelo, Leandro E. Roth, Daniel A. Vega, Enrique M. Vallés, and Marcelo A. Villar. Dynamic response of transiently trapped entanglements in polymer networks. *Polymer*, 55(4):1061 – 1069, 2014.
- [14] Geoffrey D. Genesky and Claude Cohen. Toughness and fracture energy of {PDMS} bimodal and trimodal networks with widely separated precursor molar masses. *Polymer*, 51(18):4152 – 4159, 2010.
- [15] M Doi and S F Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford Science Publications, 1986.
- [16] Frederick T. Wall and Paul J. Flory. Statistical thermodynamics of rubber elasticity. *The Journal of Chemical Physics*, 19(12):1435–1439, 1951.
- [17] Hubert M. James and Eugene Guth. Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11(10):455–481, 1943.
- [18] Moshe Gottlieb and Richard J. Gaylord. Experimental tests of entanglement models of rubber elasticity. 2. swelling. *Macromolecules*, 17(10):2024–2030, 1984.

- [19] J. E. Mark and J. L. Sullivan. Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. i. comparisons between experimental and theoretical values of the elastic modulus and the equilibrium degree of swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 66(3), 1977.
- [20] Suman K. Patel, Shawn Malone, Claude Cohen, Jeffrey R. Gillmor, and Ralph H. Colby. Elastic modulus and equilibrium swelling of poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, 25(20):5241–5251, 1992.
- [21] W. Chassé, M. Lang, J.-U. Sommer, and K. Saalwächter. Cross-link density estimation of pdms networks with precise consideration of networks defects. *Macromolecules*, 45(2):899–912, 2012.
- [22] Spiess H. W. Schmidt-Rohr. *Multidimensional solid-state NMR and Polymers*. Academic Press, Inc.: New York, 1994.
- [23] R. Graf, A. Heuer, and H. W. Spiess. Chain-order effects in polymer melts probed by  $^1h$  double-quantum nmr spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5738–5741, Jun 1998.
- [24] K. Saalwächter. Proton multiple-quantum nmr for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 51(1):1–35, 2007.
- [25] Rodolfo H. Acosta, Daniel A. Vega, Marcelo A. Villar, Gustavo A. Monti, and Enrique M. Vallés. Double quantum nmr applied to polymer networks with low concentration of pendant chains. *Macromolecules*, 39(14):4788–4792, 2006.
- [26] R.H. Acosta, G.A. Monti, M.A. Villar, E.M. Vallés, and D.A. Vega. Transiently trapped entanglements in model polymer networks. *Macromolecules*, 42(13):4674–4680, 2009.
- [27] S. Schlögl, M.-L. Trutschel, W. Chassé, G. Riess, and K. Saalwächter. Entanglement effects in elastomers: Macroscopic vs microscopic properties. *Macromolecules*, 47(9):2759–2773, 2014.
- [28] P. W. Anderson and P. R. Weiss. Exchange narrowing in paramagnetic resonance. *Rev. Mod. Phys.*, 25:269–276, Jan 1953.

- [29] G. Simon, K. Baumann, and W. Gronski. Mc determination and molecular dynamics in crosslinked 1,4-cis-polybutadiene: a comparison of transversal proton and deuterium nmr relaxation. *Macromolecules*, 25(14):3624–3628, 1992.
- [30] J. P. Cohen-Addad. Effect of the anisotropic chain motion in molten polymers: The solidlike contribution of the nonzero average dipolar coupling to nmr signals. theoretical description. *The Journal of Chemical Physics*, 60(6):2440–2453, 1974.
- [31] D.A. Vega, M.A. Villar, J.L. Alessandrini, and E.M. Vallés. Terminal relaxation of model poly(dimethylsiloxane) networks with pendant chains. *Macromolecules*, 34(13):4591–4596, 2001.
- [32] M. Gottlieb, C. W. Macosko, G. S. Benjamin, K. O. Meyerst, and E. W. Merrill. Equilibrium modulus of model poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, 14(4):1039–1046, 1981.
- [33] M. Zhong, R. Wang, K. Kawamoto, B. D. Olsen, and J. A. Johnson. Quantifying the impact of molecular defects on polymer network elasticity. *Science*, 353(6305):1264–1268, 2016.
- [34] R. Wang, A. Alexander-Katz, J. A. Johnson, and B. D. Olsen. Universal cyclic topology in polymer networks. *Phys. Rev. Lett.*, 116:188302, 2016.
- [35] T. Nicolai, F. Prochazka, and D. Durand. Comparison of polymer dynamics between entanglements and covalent cross-links. *Phys. Rev. Lett.*, 82:863–866, 1999.
- [36] M.A. Villar and Vallés E.M. Influence of pendant chains on mechanical properties of model poly(dimethylsiloxane) networks. 2. viscoelastic properties. *Macromolecules*, 29(11):4081–4089, 1996.
- [37] L. E. Roth, D. C. Agudelo, J. A. Ressia, L. R. Gómez, E. M. Vallés, M. A. Villar, and D. A. Vega. Viscoelastic response of linear defects trapped in polymer networks. *European Polymer Journal*, 64:1–9, 2015.
- [38] Paul J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. Cornell University Press, 1953.

- [39] M.A. Villar, M.A. Bibbó, and E.M. Vallés. Influence of pendant chains on mechanical properties of model poly(dimethylsiloxane) networks. 1. analysis of the molecular structure of the network. *Macromolecules*, 29(11):4072–4080, 1996.
- [40] G. W. Brinker, C.J.; Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.
- [41] H. Watanabe. Viscoelasticity and dynamics of entangled polymers. *Progress in Polymer Science*, 24(9):1253 – 1403, 1999.
- [42] E. M. Vallés and C. W. Macosko. The effect of network structure in the equation of rubber elasticity. *Rubber Chemistry and Technology*, 49(5):1232–1237, 1976.
- [43] P. Rempp, J. Herz, G. Hild, and C. Picot. Tailor-made networks: synthesis and properties. *Pure and Applied Chemistry*, 43(1-2):77–96, 1975.
- [44] M. Morton, L. J. Fetters, J. Inomata, D. C. Rubio, and R. N. Young. Synthesis and properties of uniform polyisoprene networks. i. synthesis and characterization of  $\alpha$ ,  $\omega$ -dihydroxy-polyisoprene. *Rubber Chemistry and Technology*, 49(2):303–319, 1976.
- [45] L.R.G. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. 3<sup>rd</sup> ed.; Oxford University Press, Oxford, 1985.
- [46] P. J. Flory. The Configuration of Real Polymer Chains. *The Journal of Chemical Physics*, 17:303–310, March 1949.
- [47] M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1996.
- [48] B. Mark, J. E.; Erman. *Rubberlike Elasticity. A Molecular Primer*. John Wiley Sons, Inc.: Interscience, New York, 1998.
- [49] J. J. Hermans. Deformation and swelling of polymer networks containing comparatively long chains. *Trans. Faraday Soc.*, 43:591–600, 1947.
- [50] E. Guth H. M. James. Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11(10):455–481, 1943.

- [51] E. Guth H. M. James. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure. *The Journal of Chemical Physics*, 15(9):669–683, 1947.
- [52] Werner Kuhn. Über die gestalt fadenförmiger moleküle in lösungen. *Kolloid-Zeitschrift*, 68(1):2–15, 1934.
- [53] Michael Rubinstein and Sergei Panyukov. Elasticity of polymer networks. *Macromolecules*, 35(17):6670–6686, 2002.
- [54] J. U. Sommer and K. Saalwächter. Segmental order in end-linked polymer networks: A monte carlo study. *The European Physical Journal E*, 18(2):167–182, 2005.
- [55] J.P.Cohen Addad. {NMR} and fractal properties of polymeric liquids and gels. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 25(1–3):1 – 316, 1993.
- [56] Jens-Uwe Sommer, Walter Chassé, Juan López Valentín, and Kay Saalwächter. Effect of excluded volume on segmental orientation correlations in polymer chains. *Phys. Rev. E*, 78:051803, Nov 2008.
- [57] K. Saalwächter, B. Herrero, and M.A. López-Manchado. Chemical shift-related artifacts in nmr determinations of proton residual dipolar couplings in elastomers. *Macromolecules*, 38(9):4040–4042, 2005.
- [58] Hubert M. James. Statistical properties of networks of flexible chains. *The Journal of Chemical Physics*, 15(9):651–668, 1947.
- [59] M. Gottlieb, C. W. Macosko, G. S. Benjamin, K. O. Meyers, and E. W. Merrill. Equilibrium modulus of model poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, 14(4):1039–1046, 1981.
- [60] Paul T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1993.
- [61] M.H. Levitt. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, 2001.
- [62] Eiichi Fukushima and Stephen BW Roeder. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. Addison-Wesley Reading, MA, 1981.

- [63] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Phys. Rev.*, 73:679–712, Apr 1948.
- [64] A. D. English. Solid-state nmr investigation of the contribution of anisotropic segmental motion to chain dynamics in cis-1,4-polybutadiene. *Macromolecules*, 18(2):178–181, 1985.
- [65] G. Simon, A. Birnstiel, and K. H. Schimmel. Network characterisation of end-linked poly(dimethylsiloxane) by 1h-nmr-spin-spin relaxation. *Polymer Bulletin*, 21(2):235–241, 1989.
- [66] M. G. Brereton and M. E. Ries. An analytic study of the nmr properties for deformed polymer networks blended with free chains. *Macromolecules*, 29(7):2644–2651, 1996.
- [67] Werner Kuhn and F Grün. Beziehungen zwischen elastischen konstanten und dehnungsdoppelbrechung hochelastischer stoffe. *Kolloid-Zeitschrift*, 101(3):248–271, 1942.
- [68] Yu Ya Gotlib and ML Lifshitz. V. a, shevelev, i. S. Lishanskij, and I. V. Balanina, *Vysoko-mol. Soedin A*, 28(10):2299, 1976.
- [69] M. G. Brereton. Nmr transverse relaxation function calculated for the rouse model. *Macromolecules*, 22(9):3667–3674, 1989.
- [70] P. Sotta, C. Fülber, D. E. Demco, B. Blümich, and H. W. Spiess. Effect of residual dipolar interactions on the nmr relaxation in cross-linked elastomers. *Macromolecules*, 29(19):6222–6230, 1996.
- [71] G. Simon and H. Schneider. Mc-determination in elastomers by 1h-nmr relaxation and 2h-nmr spectroscopy. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 52(1):233–246, 1991.
- [72] K. Saalwächter, P. Ziegler, O. Spycykerelle, B. Haidar, A. Vidal, and J.-U. Sommer. 1h multiple-quantum nuclear magnetic resonance investigations of molecular order distributions in poly(dimethylsiloxane) networks: Evidence for a linear mixing law in bimodal systems. *Journal of Chemical Physics*, 119(6):3468–3482, 2003.

- [73] Prince E. Rouse Jr. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7):1272–1280, 1953.
- [74] Bruno H. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: Viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *The Journal of Chemical Physics*, 24(2):269–278, 1956.
- [75] J.D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, 1961.
- [76] William W. Graessley. *The Entanglement Concept in Polymer Rheology*. Springer Berlin Heidelberg, 1974.
- [77] Toshiro Masuda, Yasuhiko Ohta, and Shigeharu Onogi. Rheological properties of anionic polystyrenes. iii. characterization and rheological properties of four-branch polystyrenes. *Macromolecules*, 4(6):763–768, 1971.
- [78] W. W. Graessley, T. Masuda, J. E. L. Roovers, and N. Hadjichristidis. Rheological properties of linear and branched polyisoprene. *Macromolecules*, 9(1):127–141, 1976.
- [79] W. W. Graessley and J. Roovers. Melt rheology of four-arm and six-arm star polystyrenes. *Macromolecules*, 12(5):959–965, 1979.
- [80] V. R. Raju, E. V. Menezes, G. Marin, W. W. Graessley, and L. J. Fetters. Concentration and molecular weight dependence of viscoelastic properties in linear and star polymers. *Macromolecules*, 14(6):1668–1676, 1981.
- [81] P. G. de Gennes. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The Journal of Chemical Physics*, 55(2):572–579, 1971.
- [82] SF Edwards. The statistical mechanics of polymerized material. *Proceedings of the Physical Society*, 92(1):9, 1967.
- [83] G. Marrucci. Rubber elasticity theory. a network of entangled chains. *Macromolecules*, 14(2):434–442, 1981.
- [84] Richard J. Gaylord and Jack F. Douglas. Rubber elasticity: a scaling approach. *Polymer Bulletin*, 18(4):347–354, 1987.

- [85] M. Kaliske and G. Heinrich. An extended tube-model for rubber elasticity: Statistical-mechanical theory and finite element implementation. *Rubber Chemistry and Technology*, 72(4):602–632, 1999.
- [86] Michael Rubinstein and Sergei Panyukov. Nonaffine deformation and elasticity of polymer networks. *Macromolecules*, 30(25):8036–8044, 1997.
- [87] Masao Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 1.-brownian motion in the equilibrium state. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:1789–1801, 1978.
- [88] Masao Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 2.-molecular motion under flow. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:1802–1817, 1978.
- [89] Masao Doi and S. F. Edwards. Dynamics of concentrated polymer systems. part 3.-the constitutive equation. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74:1818–1832, 1978.
- [90] T. C. B. McLeish. Tube theory of entangled polymer dynamics. *Advances in Physics*, 51(6):1379–1527, September 2002.
- [91] Masao Doi and Nobu Y. Kuzuu. Rheology of star polymers in concentrated solutions and melts. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 18(12):775–780, 1980.
- [92] D.S. Pearson and E. Helfand. Viscoelastic properties of star-shaped polymers. *Macromolecules*, 17(4):888–895, 1984.
- [93] Daniel A. Vega, Leopoldo R. Gómez, Leandro E. Roth, Jorge A. Rattia, Marcelo A. Villar, and Enrique M. Vallés. Arm retraction potential of branched polymers in the absence of dynamic dilution. *Phys. Rev. Lett.*, 95:166002, Oct 2005.
- [94] G. Marrucci. Relaxation by reptation and tube enlargement: A model for polydisperse polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(1):159–177, 1985.
- [95] R. C. Ball and T. C. B. McLeish. Dynamic dilution and the viscosity of star-polymer melts. *Macromolecules*, 22(4):1911–1913, 1989.
- [96] S.T. Milner and T.C.B. McLeish. Reptation and contour-length fluctuations in melts of linear polymers. *Physical Review Letters*, 81(3):725–728, 1998.

- [97] Douglas R. Miller and Claudia Sarmoria. In-out recursive probability modeling of branched step-growth polymerizations. *Polymer Engineering and Science*, 38(4):535–557, 1998.
- [98] S.T. Milner and T.C.B. McLeish. Parameter-free theory for stress relaxation in star polymer melts. *Macromolecules*, 30(7):2159–2166, 1997. cited By 282.
- [99] F. Campise, L. E. Roth, R. H. Acosta, , M. A. Villar, E. M. Vallés, M. A. Villar, and D. A. Vega. Contribution of linear guest and structural pendant chains to relaxational dynamics in model polymer networks probed by time-domain 1h nmr. *Macromolecules*, 49:387–394, 2016.
- [100] Daniel A. Vega, John M. Sebastian, William B. Russel, and Richard A. Register. Viscoelastic properties of entangled star polymer melts: comparison of theory and experiment. *Macromolecules*, 35(1):169–177, 2002.
- [101] Ray A. Dickie and John D. Ferry. Dynamic mechanical properties of cross-linked rubbers. iii. dicumyl peroxide vulcanizates of natural rubber1. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(8):2594–2600, 1966.
- [102] Viscoelasticity of randomly crosslinked {EPDM} networks. *Polymer*, 49(7):1892 – 1901, 2008.
- [103] Rheological behaviors of randomly crosslinked low density polyethylene and its gel network. *Polymer*, 53(14):3035 – 3042, 2012.
- [104] Ashish Batra, Claude Cohen, and Lynden Archer. Stress relaxation of end-linked polydimethylsiloxane elastomers with long pendent chains. *Macromolecules*, 38(16):7174–7180, 2005.
- [105] K. Urayama, K. Yokoyama, and S. Kohjiya. Viscoelastic relaxation of guest linear poly(dimethylsiloxane) in end-linked poly(dimethylsiloxane) networks. *Macromolecules*, 34(13):4513–4518, 2001.
- [106] E. M. Vallés, E. J. Rost, and C. W. Macosko. Small-strain modulus of model trifunctional polydimethylsiloxane networks. *Rubber Chemistry and Technology*, 57(1):55–62, 1984.

- [107] Luc M. Dossin and William W. Graessley. Rubber elasticity of well-characterized polybutadiene networks. *Macromolecules*, 12(1):123–130, 1979.
- [108] Neal R. Langley and Keith E. Polmanteer. Relation of elastic modulus to crosslink and entanglement concentrations in rubber networks. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 12(6):1023–1034, 1974.
- [109] Enrique M Vallés and Christopher W Macosko. Properties of networks formed by end linking of poly (dimethylsiloxane). *Macromolecules*, 12(4):673–679, 1979.
- [110] Kenji Urayama, Takashi Miki, Toshikazu Takigawa, and Shinzo Kohjiya. Damping elastomer based on model irregular networks of end-linked poly(dimethylsiloxane). *Chemistry of Materials*, 16(1):173–178, 2004.
- [111] D. C. Agudelo Mora. *Tesis Doctoral*. PhD thesis, Universidad Nacional del sur, Bahía Blanca, Argentina, 2016.
- [112] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80:580–594, Nov 1950.
- [113] H. Y. Carr and E. M. Purcell. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Phys. Rev.*, 94:630–638, May 1954.
- [114] S. Meiboom and D. Gill. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments*, 29(8):688–691, 1958.
- [115] Malcolm H Levitt and Ray Freeman. Compensation for pulse imperfections in nmr spin-echo experiments. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, 43(1):65 – 80, 1981.
- [116] B. Franzoni. *Tesis Doctoral*. *Almacenamiento de coherencias cuánticas como polarización codificada en Resonancia Magnética Nuclear*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina, 2010.
- [117] R. Kimmich. *NMR : tomography, diffusometry, relaxometry*. Springer, Berlín, 1997.
- [118] P. T. Callaghan and E. T. Samulski. Molecular ordering and the direct measurement of weak proton-proton dipolar interactions in a rubber network. *Macromolecules*, 30(1):113–122, 1997.

- [119] U. Heuert, M. Knörger, H. Menge, G. Scheler, and H. Schneider. New aspects of transversal  $^1\text{H}$ -nmr relaxation in natural rubber vulcanizates. *Polymer Bulletin*, 37(4):489–496, 1996.
- [120] J. Baum and A. Pines. Nmr studies of clustering in solids. *Journal of the American Chemical Society*, 108(24):7447–7454, 1986.
- [121] Kimberly McLoughlin, Carol Szeto, T. M. Duncan, and Claude Cohen. End-linked poly(dimethylsiloxane) elastomer structure:  $^2\text{H}$ -nmr transverse dephasing data compared to predictions of statistical and thermodynamic models. *Macromolecules*, 29(16):5475–5483, 1996.
- [122] J. L. Valentín, P. Posadas, A. Fernández-Torres, M. A. Malmierca, L. González, W. Chassé, and K. Saalwächter. Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems. *Macromolecules*, 43(9):4210–4222, 2010.
- [123] M. Lang and J.-U. Sommer. Analysis of entanglement length and segmental order parameter in polymer networks. *Physical Review Letters*, 104(17), 2010.
- [124] K. Saalwächter, B. Herrero, and M.A. López-Manchado. Chain order and cross-link density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum nmr. *Macromolecules*, 38:9650–9666, 2005.
- [125] Malcolm L. Williams, Robert F. Landel, and John D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14):3701–3707, 1955.
- [126] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer Physics*. Chemistry. Oxford University Press, 2003.
- [127] William W. Graessley. Statistical mechanics of random coil networks. *Macromolecules*, 8(2):186–190, 1975.
- [128] Douglas R. Miller and Christopher W. Macosko. A new derivation of post gel properties of network polymers. *Macromolecules*, 9(2):206–211, 1976.

- [129] D.S. Pearson and E. Helfand. Viscoelastic properties of star-shaped polymers. *Macromolecules*, 17(4):888–895, 1984.
- [130] D. R. Miller, E. M. Vallés, and C. W. Macosko. Calculation of molecular parameters for stepwise polyfunctional polymerization. *Polymer Engineering Science*, 19(4):272–283, 1979.
- [131] J.P. Cohen-Addad and R. Dupeyre. Strongly entangled polymer chains in a melt. description of n.m.r. properties associated with a submolecule model. *Polymer*, 24(4):400 – 408, 1983.
- [132] M. G. Brereton. Nmr transverse relaxation function calculated for constrained polymer chains: application to entanglements and networks. *Macromolecules*, 23(4):1119–1131, 1990.
- [133] M. G. Brereton. An exact expression for the transverse nuclear magnetic resonance relaxation of a dynamic scale invariant polymer chain governed by a single relaxation time. *The Journal of Chemical Physics*, 94(3):2136–2142, 1991.
- [134] Paul Flory, M. Volkenstein, et al. Statistical mechanics of chain molecules, 1969.
- [135] J. P. Cohen-Addad, M. Domard, and J. Herz. Nmr observation of the swelling process of polydimethylsiloxane networks. average orientational order of monomeric units. *The Journal of Chemical Physics*, 76(5):2744–2753, 1982.
- [136] Walter Chasse, Sandra Schlogl, Gisbert Riess, and Kay Saalwachter. Inhomogeneities and local chain stretching in partially swollen networks. *Soft Matter*, 9:6943–6954, 2013.
- [137] W. Chassé, K. Saalwächter, and J.-U. Sommer. Thermodynamics of swollen networks as reflected in segmental orientation correlations. *Macromolecules*, 45(13):5513–5523, 2012.
- [138] Leandro E. Roth, Enrique M. Vallés, and Marcelo A. Villar. Bulk hydrosilylation reaction of poly(dimethylsiloxane) chains catalyzed by a platinum salt: Effect of the initial concentration of reactive groups on the final extent of reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(8):1099–1106, 2003.

- [139] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter. Time-domain nmr observation of entangled polymer dynamics: Analytical theory of signal functions. *Macromolecules*, 44(6):1560–1569, 2011.
- [140] Dale S. Pearson and William W. Graessley. The structure of rubber networks with multifunctional junctions. *Macromolecules*, 11(3):528–533, 1978.
- [141] Neal R. Langley. Elastically effective strand density in polymer networks. *Macromolecules*, 1(4):348–352, 1968.
- [142] E. Straub G. Heinrich and G. Helmis. *Adv. Polym. Sci.*, 85(33), 1988.
- [143] C. Tsenoglou. Rubber elasticity of cross-linked networks with trapped entanglements and dangling chains. *Macromolecules*, 22:284–289, 1989.
- [144] W. Chassé, M. Lang, J.-U. Sommer, and K. Saalwächter. Correction to cross-link density estimation of pdms networks with precise consideration of networks defects. *Macromolecules*, 48:1267–1268, 2015.
- [145] C. Tsenoglou. A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. *Macromolecules*, 9(2):199–206, 1976.

# Índice de tablas

3.1. Redes preparadas con distintas concentraciones de cadenas lineales agregadas ( $W_{B0}$ ) de distinto peso molecular. $W_s$ : cantidad de material soluble extraído a partir de los experimentos de hinchamiento. $\phi$ : grado de hinchamiento en tolueno. $W_g^{sw}$ : fracción de cadenas agregadas que permanecen en la red luego de los experimentos de hinchamiento. r: imbalance estequiométrico. . . . .	55
3.2. Redes poliméricas tri y tetrafuncionales preparadas con cadenas $B_2$ con $M_{nB2} = 10800$ g/mol y aproximadamente 20 wt. % de cadenas lineales pendientes $B_1$ de diferentes pesos moleculares. r es el imbalance estaquiométrico. . . . .	57
3.3. Redes con funcionalidad variable ( $f$ ), imbalance estequiométrico (r), fracción en peso de entrecruzantes con funcionalidad variable ( $w_{A4}; w_{A8}$ ). Redes con adición de cadenas pendientes con fracción en peso variable ( $W_{B1}$ ) fueron sintetizadas usando cadenas con peso molecular fijo 51300 g/mol. Aquí el peso molecular de los precursores difuncionales es $M_{nB2} = 7900$ g/mol. . . . .	59
5.1. Parámetros determinados experimentalmente para la fracción de cadenas lineales libres ( $W_g^{RMN}$ ), pendientes ( $W_p^{RMN}$ ) y cadenas elásticas ( $W_e^{RMN}$ ) presentes en las redes determinados a partir del ajuste de los datos de RMN por la ecuación 5.6. . . . .	95
5.2. Fracción de cadenas lineales libres ( $W_g^{RMN}$ ), pendientes ( $W_p^{RMN}$ ) y cadenas elásticas ( $W_e^{RMN}$ ) presentes en las redes determinados por RMN; $R$ y el avance de reacción $p^{RMN}$ . . . . .	100
5.3. Parámetros obtenidos por Vega y col. mediante el método recursivo para la fracción en peso del material pendiente ( $W_p$ ) presentes en las redes, para el material pendiente proveniente de las cadenas monofuncionales adicionadas ( $W_p^{B1}$ ) para las redes sintetizadas con una fracción $W_{B1}$ en peso de material monofuncional. [31]. . . . .	102

5.4. Parámetros obtenidos por Vega y col. mediante el método recursivo para la fracción en peso de las diferentes especies de material pendiente que se esquematizan en la figura 5.8 presentes en las redes estudiadas aquí. Además se muestra la suma de la fracción porcentual de cada especie en el material pendiente (% de  $W_p$ ); y la fracción en peso de material pendiente y elástico total presentes en las redes  $W_p$  y  $W_e$  respectivamente. [31]. . . . . 108

6.1. Redes con funcionalidad variable ( $f$ ), avance de reacción ( $r$ ), fracción en peso de entrecruzantes con funcionalidad variable ( $w_{A4}; w_{A8}$ ). Redes con adición de cadenas pendientes con fracción en peso variable ( $W_{B1}$ ) fueron sintetizadas usando cadenas con peso molecular fijo 51300  $g/mol$ . Aquí el peso molecular de los precursores difuncionales es  $M_{nB2} = 7900 g/mol$ . El peso molecular entre puntos de entrecruzamiento  $M_c$  fue calculado mediante el método recursivo de Teoría de Campo Medio A.1.2.1. . . . . 124

6.2. Redes poliméricas tri y terafuncionales preparadas con cadenas  $B_2$  con  $M_{nB2} = 10800 g/mol$  y aproximadamente 20 wt. % de cadenas lineales pendientes de diferentes pesos moleculares. . . . . 137

6.3. Módulo elástico de equilibrio calculado a partir de las teorías de elasticidad de las gomas para redes modelo de PDMS. . . . . 138

# Índice de figuras

2.1.	Representación esquemática de una red modelo obtenida a partir de polímeros telequímicos (cadenas con grupos reactivos en sus extremos). Aquí los entrecruzantes, que en la figura tienen funcionalidad $f = 3$ , están representados por círculos, las cadenas difuncionales elásticas $B_2$ por líneas azules, y las cadenas lineales libres por líneas amarillas y verdes. Además, un lazo entrelazado aparece indicado por una línea negra, y las cadenas pendientes, reaccionadas solo por un extremo, están representadas por líneas rojas. . . . .	12
2.2.	Representación de una cadena ideal según el modelo de cadenas articuladas libremente. La cadena ideal está formada por $N$ segmentos conectados por conexiones rígidas con distancia cuadrática media $b$ . $\mathbf{R}$ denota el vector que conecta ambos extremos de la cadena, y está dada por la suma de los $N$ vectores orientados estadísticamente. . . . .	14
2.3.	En el sistema de referencia del laboratorio los espines nutan y precesan alrededor del eje del campo magnético. En el sistema de referencia rotante, que rota con frecuencia $\omega$ , sólo vemos la nutación con frecuencia $\omega = \gamma B_{eff}$ . . . . .	22
2.4.	Aplicación de un pulso de $(\frac{\pi}{2})_x$ . . . . .	27
2.5.	Secuencia de pulsos inversión-recuperación . . . . .	30
2.6.	Geometría de la interacción dipolar. El vector internuclear $\mathbf{r}_{ij}$ , está orientado en $(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ con respecto al campo $\mathbf{B}_o$ . . . . .	33
2.7.	Componentes de la red que contribuyen a la elasticidad. a) Cadenas elásticas: cadenas lineales unidas a la red por ambos extremos. b) Entrelazamientos: movimientos restringidos de las cadenas de la red por la presencia de cadenas vecinas. c) Cadenas pendientes no relajadas: parte de la cadena tiene movimientos restringidos por el entorno, mientras que el extremo de la misma está libre. . . . .	37

2.8. Modelo del tubo. Las restricciones en el movimiento de una cadenas ideal (azul), se ven representadas por un tubo hipotético definido por las cadenas del entorno (rojas). El movimiento perpendicular al eje del tubo se ve severamente suprimido, sin embargo, la cadena puede difundir a lo largo del mismo. . . . .	39
2.9. Modelo de Rouse. . . . .	41
2.10. Modelo de Reptación. La cadena rept a lo largo del tubo. La parte de la cadena que escapa por uno de los extremos tubo crea una nueva parte del tubo, mientras que el otro extremo va a quedar vacía y se va a perder memoria de dicha configuración del tubo. . . . .	44
2.11. <i>Arm retraction</i> . El movimiento de una cadena pendiente se ve mayormente restringido porque uno de sus extremos está fijo conectado a la red. El extremo libre de la misma se retrae una cierta distancia $(1 - s)$ hacia la conexión y vuelve a buscar una nueva configuración. Este extremo pierde así la memoria de su configuración inicial, mientras que la parte de la cadena que permanece en la configuración original se comporta como si fuera una cadena elástica. . . . .	48
3.1. Representación esquemática de una red modelo obtenida a partir de polímeros telequímicos (cadenas con grupos reactivos en sus extremos). Aquí los entrecruzantes, que en la figura tienen funcionalidad $f = 3$ , están representados por círculos, las cadenas difuncionales elásticas $B_2$ por líneas azules, y las cadenas lineales libres por líneas amarillas y verdes. Además, un lazo entrelazado aparece indicado por una línea negra, y las cadenas pendientes, reaccionadas solo por un extremo, están representadas por líneas rojas. . . . .	51
3.2. a) Representación del mecanismo de formación de redes modelo de PDMS mediante reacción de hidrosililación entre feniltris(dimetilsiloxi)silano, ( $A_3$ ), y $\alpha,\omega$ -divinil poli(dimetilsiloxano) ( $B_2$ ). . . . .	54
4.1. Espectrómetro BRUKER MINISPEC mq 20 utilizado para realizar los experimentos. . .	61
4.2. Señal obtenida mediante el experimento de Carr Purcell para distintas duraciones del pulso de $(\pi)$ . . . . .	62
4.3. Calibración de la temperatura de la muestra. Los círculos vacíos corresponden a $N_i$ líquido, mientras que los círculos cerrados corresponden a $N_i$ gaseoso. . . . .	64
4.4. Secuencia de pulsos Eco de espín y la correspondiente evolución de la magnetización. . .	66

4.5.	Secuencia de pulsos CPMG donde el primer pulso de ( $\pi$ ) rota la magnetización al plano donde se desfasará debido a las inhomogeneidades. Mediante la aplicación de un tren de pulsos de ( $\pi$ ) los desfasajes son revertidos y los diferentes ecos se forman a los tiempos $t = 2n\tau$ . . . . .	67
4.6.	Comparación del experimento de la secuencia de Hahn (triángulo completos), de la secuencia MLEV4 (círculos llenos), de la secuencia CPMG (triángulos vacíos) y de la secuencia de pulsos compuestos (círculos vacíos). Las mediciones con la secuencia con ciclado MLEV4 y de pulsos compuestos se realizaron para cuatro valores distintos del tiempo de eco. Notar que el decaimiento obtenido mediante la secuencia MLEV4 para los distintos tiempos de eco coincide con el correspondiente al eco de Hahn. . . . .	69
4.7.	Los datos de una señal típica de relajación transversal, con el ajuste a la función 4.4. La línea punteada negra corresponde a la contribución gaussiana, de tipo elástica a la señal de RMN; mientras que la línea azul corresponde a la contribución exponencial que refleja contribuciones de tipo líquido a la señal de RMN. . . . .	73
4.8.	(a) Representación esquemáticas de un experimento de coherencia cuanticas múltiples. b) Un ciclo de la secuencia de pulsos particular utilizada para excitación y reconversión de coherencias cuánticas múltiples . . . . .	74
4.9.	Intensidades típicas obtenidas a partir del experimentos de DQ RMN, $S_{DQ}$ y $S_{ref}$ . Así como también la suma de las intensidades $S_{\Sigma MQ}$ , y la intensidad normalizada $I_{nDQ}$ . . . . .	76
5.1.	Fracción elástica en función de la temperatura para muestras preparadas con un contenido inicial del 5% de cadenas adicionadas $B_{0,2}$ (círculos) y del 20 % de cadenas adicionadas $B_{0,2}$ (diamantes). El inserto muestras un conjunto de datos típico con la correspondiente función de ajuste como se describe en 4.4. . . . .	87
5.2.	Diferentes estructuras de defectos que pueden ser generados en una red a partir de una reacción incompleta de los precursores. La estructura de estas moléculas pueden ser lineales (a-d) o ramificadas (e-h) y que el material no conectado químicamente a la red puede también aparecer atrapado de forma permanente debido a la formación de lazos, contribuyendo así al material pendiente o elástico (i-l). . . . .	88

5.3.	Diferentes estructuras de defectos pendientes que pueden generarse dentro de una red debido a una reacción incompleta de los precursores. Notar que la estructura de las cadenas pendientes puede ser lineal (a-d) o ramificada (e-g), y que este material también puede contribuir a la elasticidad debido a la presencia de lazos atrapados (h-j). . . . .	92
5.4.	Las simulaciones de la relajación de los distintos tipos de defectos presentes en las redes (pendientes $B_2$ , cadenas lineales $B_{0,1}$ y $B_{0,2}$ ) en función del tiempo. . . . .	94
5.5.	Fracción elástica determinada por RMN en función del tiempo ( $\omega'_e(t)$ ) para la red $B_2 - B_{0,2} - 20$ . Insertos: en la escala temporal de observación de RMN, una fracción sin relajar de cadenas libres $g_g(t)$ y pendientes $g_p(t)$ contribuye a la respuesta de tipo sólido. . . . .	96
5.6.	Fracción elástica determinada por RMN en función del tiempo ( $\omega'_e(t)$ ) para las diferentes redes. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes a partir de la ecuación 5.6. . . . .	98
5.7.	Contribución $g_p(t)W_p^{RMN} + g_g(t)W_g^{RMN}$ de defectos presentes en las redes a la elasticidad 5.6. . . . .	99
5.8.	Esquema de diferentes especies de material pendiente considerados aquí. El círculo rayado corresponde a un entrecruzamiento a la red, el círculo lleno un extremo reaccionado, y el vacío un extremo sin reaccionar; las cadenas $B_1$ están representadas por una línea y un único círculo. . . . .	103
5.9.	Figura extraída de la literatura [36]. Promedio en peso del peso molecular de las cadenas pendientes en la red ( $M_{wp}$ ) en función de la fracción en peso de las cadenas monofuncionales agregadas a la mezcla en reacción ( $W_{B1}$ ). Las líneas sólidas corresponden a redes sintetizadas con entrecruzantes trifuncionales, mientras que las líneas punteadas corresponden a redes sintetizadas con entrecruzantes tetrafuncionales. Las curvas $i$ e $i'$ ( $i = 1, \dots, 5$ ) corresponden a las redes sintetizadas con cadenas monofuncionales con diferentes pesos moleculares $M_{nBi} = 26700, 51800, 62100, 92300, 125000$ g/mol. . . . .	105
5.10.	Fracción elástica en función de la temperatura para redes tri y tetrafuncionales (triángulos y cuadrados respectivamente) con 20 wt.% de cadenas adicionadas $B_1$ de peso molecular $M_{nB1} = 26700$ g/mol (naranja), $M_{nB1} = 62100$ g/mol (rojo) y $M_{nB1} = 125000$ g/mol(verde), y redes de referencia (azul). . . . .	106

5.11. a) Relajación de cadenas lineales pendientes de distinto peso molecular:  $M_{nB_2} = 10800$  g/mol (negro),  $M_{n1} = 26700$  g/mol (rojo),  $M_{n3} = 62100$  g/mol (verde) y  $M_{n5} = 125000$  g/mol (violeta). b) Relajación de las diferentes especies de material pendiente. Las líneas rayadas corresponden a cadenas pendientes monofuncionales  $M_i$  de distinto peso molecular; las líneas sólidas a material pendiente compuesto por la adición de  $B_2 + M_i$ ; mientras que las líneas punteadas muestran la relajación de material pendiente formado por el entrecruzamiento de cadenas  $B_2 + B_2 + M_i$ . Los colores corresponden a pendientes con adición de cadenas monofuncionales  $M_i$  con diferente peso molecular  $M_{n1} = 26700$  g/mol (rojo),  $M_{n3} = 62100$  g/mol (verde) y  $M_{n5} = 125000$  g/mol (violeta). . . . . 109

5.12. a) Relajación de la fracción elástica  $\omega'_e(t)$  determinada por RMN para las diferentes redes. Las líneas sólidas corresponden a ajustes con la ecuación 5.12. b) y c) muestran la fracción elástica determinada por RMN en función del tiempo junto con la contribución de las diferentes especies de defectos para las redes  $20 - F3 - M1$  y  $20 - F3 - M5$ . . . . . 111

6.1. Las fluctuaciones de la cadena a distintos tiempos (líneas punteadas), que se reflejan en la orientación del vector del segmento  $\mathbf{r}(t)$ , son accesibles mediante RMN como fluctuaciones del ángulo  $\theta$  relativo al campo magnético  $\mathbf{B}_o$ . Estas fluctuaciones son localmente anisotrópicas por tener la movilidad restringida. . . . . 115

6.2. Representación de la conformación de una cadena a través de la representación de (a) una cadena ideal, y (b) los segmentos de una cadena de Kuhn. . . . . 117

6.3. Datos de la intensidad normalizada  $I_{nDQ}$  para dos redes representativas  $0 - F3 - 0$  y  $0 - F4 - 0$ . Las líneas sólidas corresponden a ajustes con la ecuación 6.11. . . . 123

6.4. Constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}/2\pi$  en función de  $(f-2)/f$ . Los datos para las redes 'perfectas' con funcionalidad variable (puntos) siguen un comportamiento lineal (línea de puntos). Mientras que los datos para las redes con funcionalidad mixta y diferentes concentraciones y tamaños de cadenas pendientes agregadas no son bien representadas por el modelo *phantom* (símbolos medio llenos). El símbolo de la estrella da cuenta del valor de  $D_{res}/2\pi$  para un fundido entrelazado de  $\approx 140$ KDa. Esta figura también incluye datos informados por Chassé y otros para rPDMS (asteriscos) [137]. Inserto: Datos del módulo de almacenamiento a bajas frecuencias  $G_o$  en función de  $(f-2)/f$ . Aquí, la extrapolación a  $f = 2$  lleva a valores de  $G_o$  similares a aquellos encontrados en fundidos entrelazados. . . 125

6.5. a) Representación esquemática de redes modelo de silicón de funcionalidades mixtas  $f = 4$  y  $f = 8$  obtenidas mediante la técnica de *end linking*. La funcionalidad promedio del entrecruzante puede obtenerse mediante el peso relativo de los entrecruzantes. b) En una reacción  $A_2 + B_2$ , los grupos entrecruzantes difuncionales  $A_2$  actúan como extensores de cadena del prepolímero  $B_2$ ; c) esta reacción puede llevar a una red de entrelazamientos que presenta propiedades elásticas. . . . . 126

6.6. Los paneles a)-c) muestran las fuentes de contribución a  $D_{res}$  en redes poliméricas. a) Cadenas elásticamente activas unidas por ambos extremos a la red; b) Entrelazamientos atrapados; y c) Entrelazamientos atrapados transitoriamente: dinámica de relajación de cadenas pendientes. . . . . 129

6.7. Variación del ancho relativo de las distribuciones de las constantes de acoplamiento  $D_{res}$  para las redes con funcionalidad mixta y sin defectos agregados obtenidos a partir de la ecuación 6.11. . . . . 130

6.8. Datos de  $D_{res}$  vs valores experimentales para  $\frac{(f-2)}{f} \frac{(\phi)^{7/3}}{M_{nB2}}$  para diferentes conjuntos de redes poliméricas (el detalle de los símbolos aparece en la Fig. 6.4). . . . . 133

6.9.  $D_{res}$  vs. valores teóricos para  $\frac{(f-2)}{fM_c} \phi^{7/3}$ . . . . . 135

6.10. Comparación entre datos teóricos y experimentales para  $\frac{(f-2)}{fM_i} \phi^{7/3}$ . La línea continua corresponde a un ajuste lineal de los datos (pendiente  $0.85 \pm 0.02$ ), y la punteada tiene pendiente unidad. . . . . 135