

RH-CT-1

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS CADENAS PENDIENTES DE UNA RED SOBRE EL ESPECTRO DE TIEMPOS DE RELAJACIÓN

Leandro E. Roth, Enrique M. Vallés, y Marcelo A. Villar*

Planta Piloto de Ingeniería Química - PLAPIQUI (UNS - CONICET), Camino La Carrindanga
Km 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina. E-mail: mvillar@plapiqui.edu.ar

Un buen número de trabajos publicados sobre redes poliméricas han contribuido al entendimiento de la influencia de los entrelazamientos sobre las propiedades mecánicas y a la verificación experimental de algunas de las teorías de elasticidad de las gomas propuestas ^[1-2]. Sin embargo, no son muchos los trabajos en los cuales se ha investigado la influencia de los defectos de la red sobre las propiedades de no-equilibrio, las cuales son de gran importancia tecnológica. Dentro de los defectos más importantes pueden mencionarse las cadenas pendientes las cuales tienen una fuerte influencia sobre las propiedades viscoelásticas ^[3].

En este trabajo se estudio la influencia de bajas concentraciones de cadenas pendientes sobre el espectro de tiempos de relajación en redes modelo de poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Dicho espectro fue obtenido ajustando los datos experimentales del módulo de pérdida, $G''(\omega)$, al

modelo de Maxwell generalizado:
$$G''(\omega_j) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_i \omega_j}{1 + (\lambda_i \omega_j)^2} \quad (1)$$

Las redes modelo de polidimetilsiloxano fueron obtenidas por reacción de hidrosilación; se utilizó un prepolímero difuncional comercial, α,ω -divinil-polidimetilsiloxano (B_2), y dos prepolímeros monodispersos monofuncionales ω -vinil-polidimetilsiloxanos (M_1 y M_2), obtenidos por síntesis aniónica en un trabajo previo. Como entrecruzante se usó *feniltris(dimetilsiloxy)silano* (A_3) y como catalizador de la reacción una sal de platino. Los resultados de la caracterización molecular de los prepolímeros utilizados se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización molecular de los prepolímeros

Polímero	Mn_{FTIR} (Da)	Mn_{SEC} (Da)	Mw_{SEC} (Da)	Mw/Mn
B_2	7200	7300	21500	2.95
M_1	46300	47200	51300	1.07
M_2	96600	97800	121300	1.24

Los reactivos fueron cuidadosamente pesados de modo tal de obtener mezclas a imbalances estequiométrico (r) cercanos al valor óptimo con diferentes concentraciones (entre 1 y 20 wt%) de

prepolímero monofuncional tanto para M_1 como M_2 . En las figuras 1 y 2 se muestran los ajustes realizados con la ecuación 1 para los módulos de pérdida de ambos tipos de redes. Dicho módulo aumenta con la masa molecular y la concentración de las cadenas pendientes, lo cual se traduce en un incremento en el tiempo de relajación terminal de la red.

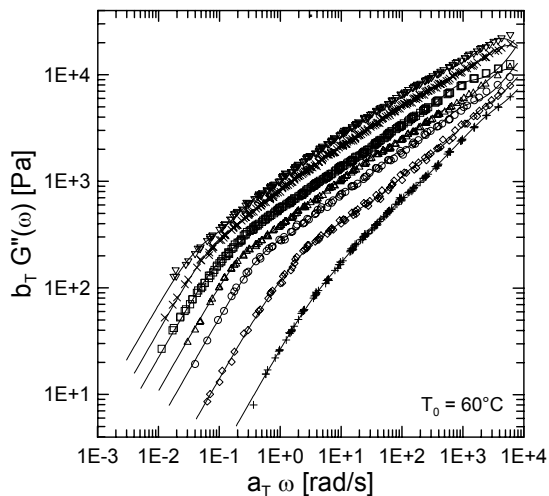


Figura 1. Curvas maestras de módulo de pérdida $G''(\omega)$ para las redes preparadas con M_1 .

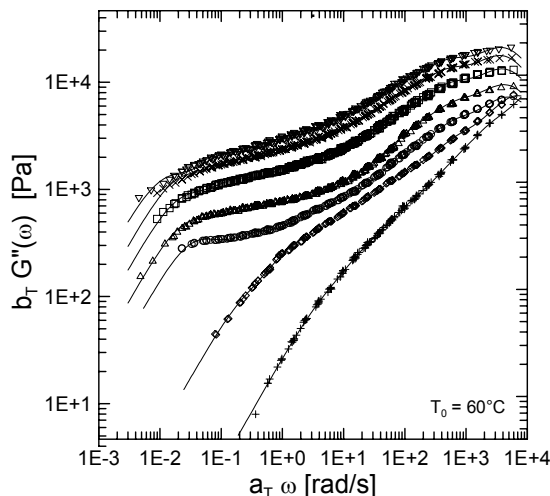


Figura 2. Curvas maestras de módulo de pérdida $G''(\omega)$ para las redes preparadas con M_2 .

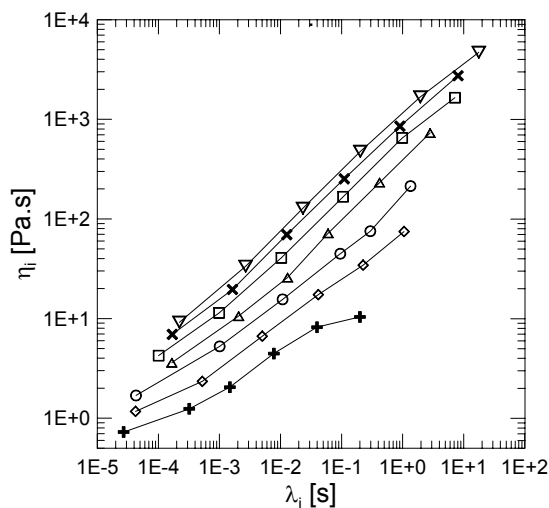


Figura 3. Parámetros (η_i , λ_i) de la ecuación 1 para las redes preparadas con M_1 .

Símbolos: wt% M_1 (+) 0, (\diamond) 1, (O) 3, (Δ) 5, (\square) 10, (\times) 15 y (∇) 20.

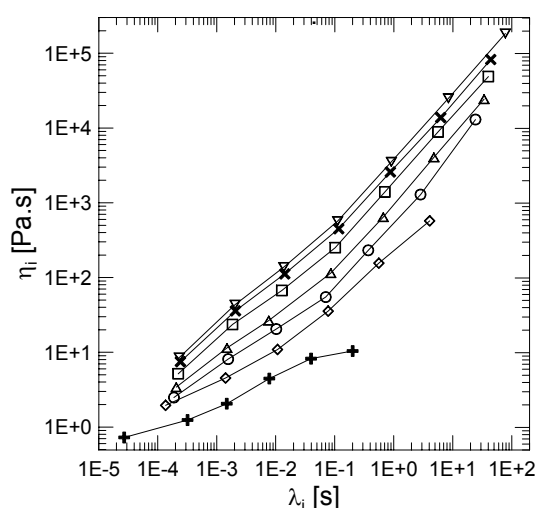


Figura 4. Parámetros (η_i , λ_i) de la ecuación 1 para las redes preparadas con M_2 .

REFERENCIAS

1. Stepto, R.; *Polymer Networks: Principles of their Formation*, Chapman & Hall, Bristol, U.K. (1997).
2. Ferry, J.D.; *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc. (1980).
3. Villar, M.A.; Vallés, E.M.; *Macromolecules*, **29**, 4081-4089 (1996).