

# CONTRIBUCION DE CADENAS PENDIENTES AL MODULO VISCOELASTICO DE GOMAS (EN APROXIMACION LINEAL)

**M.A. Carignano**

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67,  
1900 La Plata*

**R.R. Deza**

*Laboratorio de Fluidodinámica y Plasmas (LaFyP), Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y  
Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata, Dean Funes 3350, 7600 Mar del Plata*

Se estudia la contribución de una cadena pendiente al espectro de relajación de una red perfecta monofuncional, variando la relación entre la longitud de dicha cadena y la de los tramos de la red, y la funcionalidad de ésta. El espectro de relajación se calcula como en la ref. 1 a partir de los autovalores de la matriz de conectividad de la red, esta vez acoplada con la cadena.

En contraste con<sup>1</sup>, que muestra la contribución a dicho espectro de una "cáscara" suficientemente alejada del borde en el límite de red infinita, en nuestro trabajo encontramos el espectro completo (para una red cuyo tamaño está limitado por la capacidad de la VAX 780) que es cualitativamente diferente del mostrado en<sup>1</sup> y permite cálculos del módulo viscoelástico complejo susceptibles de comparación con datos experimentales.

En particular encontramos que los tiempos de relajación más largos están asociados a la presencia de la cadena pendiente y aumentan con la longitud de ésta, siguiendo una ley de escala tipo potencia. El exponente obtenido dista mucho del medido (que es aproximadamente 3,4) indicando la necesidad de introducir en el cálculo la contribución de los entrelazamientos entre cadenas.

## INTRODUCCION

En la creciente aplicación de material sintético en la industria, muchas veces en reemplazo de metales, importa poder predecir no sólo sus propiedades elásticas estáticas sino fundamentalmente su comportamiento ante esfuerzos variables en el tiempo. Estos materiales compuestos de largas cadenas moleculares flexibles, tienen fascinantes propiedades reológicas intermedias entre las de un sólido elástico y un líquido viscoso: de hecho el origen de sus propiedades elásticas es esencialmente distinto del de los metales, estando basado por una parte en una disminución de entropía por estiramiento<sup>2</sup> y por la otra en la restricción topológica que la presencia de un segmento de cadena impone sobre el movimiento de otros (entrelazamiento).

En la última década se ha avanzado mucho en la descripción de la dinámica de macromoléculas entrelazadas, al afirmarse la noción de "reptación"<sup>3</sup>. En este marco, y mediante el empleo de técnicas estocásticas, se da cuenta de las propiedades del material en estado fundido<sup>4</sup>. Por otra parte, las propiedades viscoelásticas lineales del material luego de la vulcanización han sido estudiadas en la aproximación de despreciar el entrelazamiento, considerando que las cadenas forman una red perfecta monofuncional<sup>1</sup>.

En este trabajo se obtiene la contribución de una cadena pendiente al módulo viscoelástico de la red en la misma aproximación, como una guía para intentar el programa más ambicioso consistente en considerar la influencia del entrelazamiento. Estos resultados se contrastarán con experimentos a realizarse en PLAPIQUI (CONICET) en Bahía Blanca.

## EL MODELO

Como en<sup>1</sup>, consideramos un sistema con la topología de una red de Bethe (se desprecian los lazos por ser poco probables) y suponemos que los nodos de esta red (salvo los exteriores, cuyo movimiento está determinado exteriormente) son bolitas capaces de moverse libremente en un solvente líquido con viscosidad dinámica  $\zeta$  de modo que en todo instante estén en equilibrio bajo la acción de las siguientes tres fuerzas:

$$F_{\text{arrastre}} + F_{\text{elástica}} + F_{\text{osmótica}} = 0$$

Igual que en<sup>1</sup>, nuestro interés se centra en el segundo término, que es de la forma  $-K\Delta x$  con  $K = 3KT / \langle r^2 \rangle_0$ , siendo el denominador la longitud media de las cadenas poliméricas que unen a las bolitas (puntos de ramificación o "cross-linking", pro-

ducidos por la vulcanización),  $x$  es un vector de  $N$  dimensiones cuyos componentes son los vectores de posición de las bolitas, y  $\Delta$  es la matriz de conectividad de Kirchhoff del grafo que la red constituye, cuyos únicos elementos no nulos son enteros positivos  $F$  en la diagonal ( $F$  es el número de ramas que concurren a un nodo móvil y se llama la "funcionalidad" de la red) más tantos elementos iguales a  $(-1)$  como uniones haya entre nodos móviles. Los tiempos de relajación de los diferentes modos normales de esta red ante una deformación súbita son  $\tau_j = \zeta / (2K\lambda_j)$  siendo  $\lambda_j$  los autovalores de la matriz  $\Delta$ .

El número  $N$  de nodos móviles no será cualquiera: en la red perfecta hay un nodo central rodeado por una capa de  $F$  nodos, circundada a su vez por  $F(F-1)$  nodos en la siguiente capa, y así la capa  $m$ -ésima tendrá  $F(F-1)^{m-2}$  nodos móviles (la primera capa es el nodo central). Llamando "orden" de la red al número  $J$  de capas de nodos móviles (generaciones en la interpretación taxonómica del grafo), será  $N = 1 + [F / (F-2)] [(F-1)^{J-1} - 1]$ .

En nuestro cálculo sustituimos una de las ramas que penden del nodo central de esta red (que tiene  $[(F-1)^{J-1} - 1] / (F-2)$  nodos móviles) por una cadena de longitud  $L$  (en unidades de  $(\langle r^2 \rangle_0)^{1/2}$ , o sea pensada como un collar o red de funcionalidad 2).

### CALCULO DE LOS AUTOVALORES DE $\Delta$

Calculamos el  $\det(\Delta - \lambda I)$  por particiones sucesivas como en<sup>1</sup>, obtenemos la siguiente ecuación característica: [factor 1], [factor 2], [factor 3] = 0 donde

$$[\text{fact. 1}] = \exp \{ [(F-1)^J - 1] / (F-2) \ln [(F-1)^{1/2} / z] \} w^{-L}$$

$$\text{con } z + z^{-1} = (F-\lambda) / (F-1)^{1/2}$$

$$\text{y } w + w^{-1} = 2-\lambda$$

$$[\text{fact. 2}] = \left\{ \prod_{m=1}^{J-1} \left[ \prod_{r=1}^m (z - z_m(r)) \right]^p \right\}^{F-2}$$

$$\text{con } z_m(r) = \exp(i \pi r / (m+1)), \quad r = 1, \dots, m$$

$$\text{y } P = (F-1)^{J-m-1}$$

$$[\text{fact. 3}] = S_f(z) \Sigma_L(w) - [zw / (F-1)^{1/2}] S_{J-1}(z) \Sigma_{L-1}(w)$$

$$\text{con } S_J = \sum_{i=0}^J z^{2i} \text{ y } \Sigma_L = \sum_{i=0}^{2L} (-w)^i$$

Para  $L = 0$ , siendo

$\Sigma_0 = 1, \Sigma_1 = w^{-1}$  (y  $S_{J-1} = [z / (F-1)^{1/2}] S_{J,2}$ ), recuperamos un resultado similar al de (1) donde falta como dijimos una de las ramas.

Siendo  $\Delta$  real simétrica debe ser  $\lambda$  real; además debe ser  $\lambda > 0$ , por ser un sistema disipativo. Esto impone que escribamos  $w = \exp(2i\alpha)$  y  $z = \exp(i\theta)$  que como veremos impone una cota inferior al espectro de tiempos de relajación al ser  $\lambda \leq F + 2(F-1)^{1/2}$ . Estas restricciones en  $z$  y  $w$  permiten reescribir:

$$[\text{factor 3}] = w^L z^J / (F-1)^{1/2} \quad [x_2]^{-1} \{ P_{J+1}(x_1) T_{2L+1}(x_2) (F-1)^{1/2} - P_J(x_1) T_{2L-1}(x_2) \}$$

Siendo  $P_m(x)$  y  $T_m(x)$  polinomios de Chebychev  $x_1 = (F-\lambda) / 2(F-1)^{1/2}, x_2 = [1-\lambda/4]^{1/2}$

La ecuación [factor 3] = 0 sólo puede ser resuelta numericamente: en<sup>1</sup> el autor se despreocupa de estos modos, concentrándose en los  $z_m(r)$  del factor 2 (que son obviamente las raíces de  $S_m$ ). En nuestro caso resulta imprescindible encontrarlos, porque aún siendo pocos (apenas  $J+L$ ) sólo a éstos contribuye la cadena pendiente.

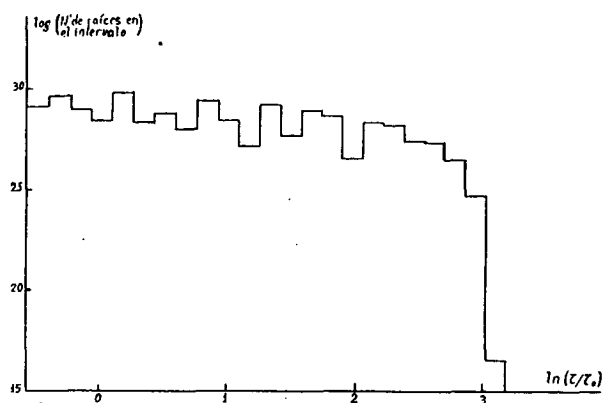
### CALCULO DEL ESPECTRO DE RELAJACION

El espectro de tiempos de relajación de la red es definido en<sup>1</sup> como la densidad de modos en escala logarítmica, o sea  $H(\tau) = -(NkT/V)^{dn} / d(\ln\tau)$  ( $n$ : número de modos;  $V$ : volumen)

Mientras el autor en<sup>1</sup> sólo se preocupa por el ancho típico del espectro y su dependencia con la funcionalidad de la red en el límite de una red infinita (donde puede encontrar una expresión analítica para la contribución de la capa  $m$ -ésima contada desde afuera), en este trabajo calculamos el espectro completo, del cual podrán luego derivarse gráficos de  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  que puedan efectivamente ser contrastados con experimentos, donde las únicas aproximaciones sean las ya explícitamente mencionadas, a saber, despreciar lazos y entrelazamientos.

Nos encontramos entonces con la dificultad de saber cuándo una red es suficientemente grande como para ser representativa de una red macroscópica: ciertamente tenemos un límite debido a la capacidad de la VAX 780, y debemos verificar la estabilidad de los resultados frente al tamaño de la red en ese límite. Encontramos que para  $J = 26$  (el máximo valor para el que [factor 3] = 0 puede ser resuelta) el número total de modos  $[(F-1)^J - 1] / (F-2) + L$  es ya del orden de  $6 \times 10^7$  para  $F = 3$ , un número razonablemente macroscópico.

Esto no significa que la ecuación [factor 2] = 0 no pueda ser evaluada a mayor orden: en la figura 1



**Figura 1: Espectro de relajación para  $F = 3, J = 100$ . Hemos elegido  $t_0$  de modo que  $(t / t_0) = F / 1$ . Los logaritmos en el eje de ordenadas son decimales.**

mostramos un histograma de la distribución de los  $z_m(r)$  con sus multiplicidades  $(F - 2) P$  para  $J = 100$ , dividiendo el rango de  $\ln(\tau / \tau_0)$  en 40 intervalos.

### LEY DE ESCALA

Resolviendo  $[\text{factor } 3] = 0$  para  $F = 3$  y  $L$  entre 1 y 10 obtenemos los conjuntos de  $J + L$  autovalores restantes. Nuestro interés se centra en el menor autovalor para cada  $L$ , que salvo para  $L = 1$  es siempre inferior a la cota  $F - (F - 1)^{1/2}$ . En la Tabla 1 mostramos dichos autovalores  $\lambda_{\text{mín}}$  y el correspondiente  $\ln(F / \lambda_{\text{mín}})$  como función de  $L$  para  $J = 25$ :

L	$\lambda_{\text{mín}}$	$\ln(F / \lambda_{\text{mín}})$
1	0,1854	2,78
2	0,1609	2,92
3	0,1118	3,29
4	0,0780	3,65
5	0,0569	3,97
6	0,0431	4,24
7	0,0337	4,49
8	0,0271	4,71
9	0,0222	4,91
10	0,0185	5,09

**Tabla 1**

Si a partir de  $L = 5$  suponemos una relación lineal de  $\ln(F / \lambda_{\text{mín}})$  con el  $\ln L$ , obtenemos una pendiente de aproximadamente 1,6 que dista mucho de la medida ( $\sim 3,4$ ).

### CONCLUSIONES

Si bien los resultados obtenidos dentro de las

aproximaciones de este cálculo son cualitativamente correctas, se concluye por el valor obtenido para la pendiente que es imprescindible incluir la contribución de los entrelazamientos. Uno de los que más atención ha dedicado al particular es S. F. Edwards, quien en sucesivos trabajos realizó un análisis topológico minucioso pero poco susceptible de aplicación práctica. Más recientemente Edwards y Doi<sup>4</sup>, en una suerte de aproximación de campo medio, plantean una ecuación de Langevin con dos variables estocásticas, una dicotómica y otra continua, para describir la dinámica de una cadena restringida a moverse dentro de un tubo cuyo diámetro es del orden de la separación media entre cadenas en una solución concentrada de cadenas (libres).

Cuando se pretende plantear el problema análogo de una cadena ligada a la red por uno de sus extremos se encuentra la dificultad de ver cómo se modifica la ec. de Langevin, dado que si se hace de manera ingenua el problema se vuelve completamente determinístico y por ende inútil. Estamos estudiando este problema en la actualidad. También pretendemos extraer del espectro de relajación mostrado curvas para los módulos de almacenamiento y de pérdida que puedan ser comparados con las mediciones reológicas.

### RECONOCIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en su mayor parte en 1987 en el Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur donde ambos autores ocupábamos cargos docentes con dedicación exclusiva, y surgió del contacto con el grupo experimental de la División Polímeros de la Planta Piloto de Química (PLAQUIPI), que tiene en marcha una serie de experimentos para determinar la contribución de cadenas pendientes y otros defectos de la red en el módulo viscoelástico de gomas. Los autores deseamos expresar especialmente nuestro reconocimiento al Dr. Enrique Valles, Jefe de dicha División, por introducirnos en el fascinante mundo de la física de polímeros, y en forma extensiva a sus colaboradores, Dres. Miguel Bibbó y Carella, por atender nuestras consultas. También al personal de los Centros de Cómputos de la UNS y del CRIBABB por facilitar nuestra tarea de investigación no oponiendo trabas burocráticas. Finalmente, agradecemos las fructíferas discusiones con los Dres. Roig y Marzocca de FATE S.A., y con los Dres. Wio y Cáceres de la División Física Nuclear del Centro Atómico Bariloche.

R.D. desea también expresar su reconocimiento al CONICET por su apoyo que si bien desde 1985 no ha logrado aún concretarse en el ingreso a la Carre-

ra del Investigador, en cambio sí se ha mostrado en la forma de dos contratos de investigación (no formalizados por parte de R.D.) y un convenio SAPIU, del que R.D. es beneficiario desde mayo de este año.

M.A.C. desea también expresar su reconocimiento a la UNLP por la beca de Doctorado de la que es actualmente beneficiario, como también a su director de tesis, Dr. J.L. Alessandrini.

## REFERENCIAS

1. W.W. Graessley: *Macromolecules* 13, 372 (1980).
2. P.J. Flory: *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Interscience, NY 1969) J.D. Ferry: *Viscoelastic Properties of Polymers* (Wiley, NY 1970)
3. P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell, Ithaca 1979).
4. M. Doi y S.F. Edwards: *Faraday Trans. Royal Soc. London* (1978).