

## MATERIA CONDENSADA BLANDA

MIÉRCOLES 23 14:30 - 21:00 hs.

Polideportivo

### 504. Análisis de la determinación del peso molecular entre puntos de entrecruzamiento en redes poliméricas mediante RMN

Campise F<sup>1</sup>, Agudelo C<sup>2</sup>, Acosta R<sup>1</sup>, Villar M<sup>2</sup>, Vallés E<sup>2</sup>, Monti G<sup>1</sup>, Vega D<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola de Córdoba, CONICET-UNC

<sup>2</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur y CONICET

<sup>3</sup> Instituto de Física del Sur - Universidad Nacional del Sur

Se trabajó con dos conjuntos de redes poliméricas modelo con parámetros estructurales bien caracterizados, con el fin de estudiar la relación entre los datos obtenidos a partir de experimentos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y los modelos y teorías frecuentemente considerados en el análisis de la estructura y dinámica de polímeros.

En particular, en este trabajo, se analizó la relación propuesta por Saalwächter y otros [1,2,3], entre la constante de acoplamiento dipolar residual,  $D_{res}$ , obtenida a partir de experimentos de Coherencias Cuánticas Dobles por RMN y el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento  $M_c$ . Por un lado, se hizo foco en cómo los defectos de las redes afectan esta determinación. Para ello los experimentos se llevaron a cabo en redes modelo con bajas concentraciones de cadenas pendientes de distintos pesos moleculares. Por otra parte se evaluó, en un conjunto de muestras preparadas con puntos de entrecruzamiento químico con funcionalidad promedio variable, la suposición que considera el modelo conocido como 'phantom model' propuesto por James y Guth [4] en contraposición al modelo conocido como 'affine model' propuesto por Flory y otros [5]. La principal diferencia entre estas dos teorías de elasticidad de redes, que pretenden modelar y describir la respuesta elástica de los polímeros a la deformación, es que el modelo 'affine' considera a los puntos de entrecruzamientos como puntos fijos, mientras que en el modelo 'phantom' los puntos de entrecruzamiento fluctúan alrededor de una posición media.

A pesar que la proporcionalidad entre la constante  $D_{res}$  y  $M_c$  ya se ha investigado, y varios modelos teóricos han sido considerados [6,7], se han obtenido discrepancias cuantitativas entre los distintos modelos, y la contribución de defectos en la determinación de  $D_{res}$  sigue siendo un tema de gran interés.

[1] Chain Order and Cross-Link Density of Elastomers As Investigated by Proton Multiple-Quantum NMR. *Macromolecules*, 38, 9650-9660 (2005)

[2] Cross-Link Density Estimation of PDMS Networks with Precise Consideration of Network Defects. *Macromolecules*, 45, 899-912 (2012)

[3] Entanglement Effects in Elastomers: Macroscopic vs. Microscopic Properties. *Macromolecules*, 47, 2759-2773 (2014)

[4] Theory of elastic properties of rubber. *J. Chem. Phys.*, 11, 455-481 (1943)

[5] Statistical Thermodynamics of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, 19, 1435-1439 (1951)

[6] Inhomogeneities and local chain stretching in partially swollen networks. *Soft Matter*, (2013)

[7] Statistical Mechanics of cross-linked polymer networks. *J. Chem. Phys.*, 11, 521-527(1943)

### 505. Cepillos poliméricos semiflexibles en régimen superhidrofóbico

Speyer K<sup>1,2</sup>, Pastorino C<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica

<sup>2</sup> CONICET

En este trabajo se estudia, mediante simulaciones de dinámica molecular, un nano-canal plano que confina un líquido simple, cuyas paredes están revestidas por polímeros cortos semiflexibles. La interacción líquido-polímero fue ajustada de manera tal de obtener una superficie super-hidrofóbica, en la cual el líquido no penetra la capa polimérica. Se varía el número de cadenas poliméricas por unidad de área en un amplio rango, desde el régimen de cadenas aisladas, hasta la formación de cepillos densos. También se estudia el comportamiento del sistema modificando la rigidez de los polímeros desde cadenas totalmente flexibles, hasta varillas rígidas. En condiciones de equilibrio termodinámico se analiza el estiramiento de los polímeros, la energía de flexión y la morfología de las cadenas. Se observa que la configuración espacial adoptada por los polímeros es altamente dependiente de la rigidez de los mismos. Las cadenas cuya longitud de persistencia es del orden de la longitud de contorno, tienden a sostener al líquido adoptando una forma de arco de círculo. Los polímeros más rígidos toman en promedio una configuración estirada, que puede doblarse localmente debido a la presión ejercida por el líquido. También se estudia el sistema en un estado estacionario fuera del equilibrio. Para esto, se movieron las paredes confinantes a velocidad constante en sentidos opuestos, dando lugar a un flujo lineal de tipo Couette. Bajo estas condiciones se analiza