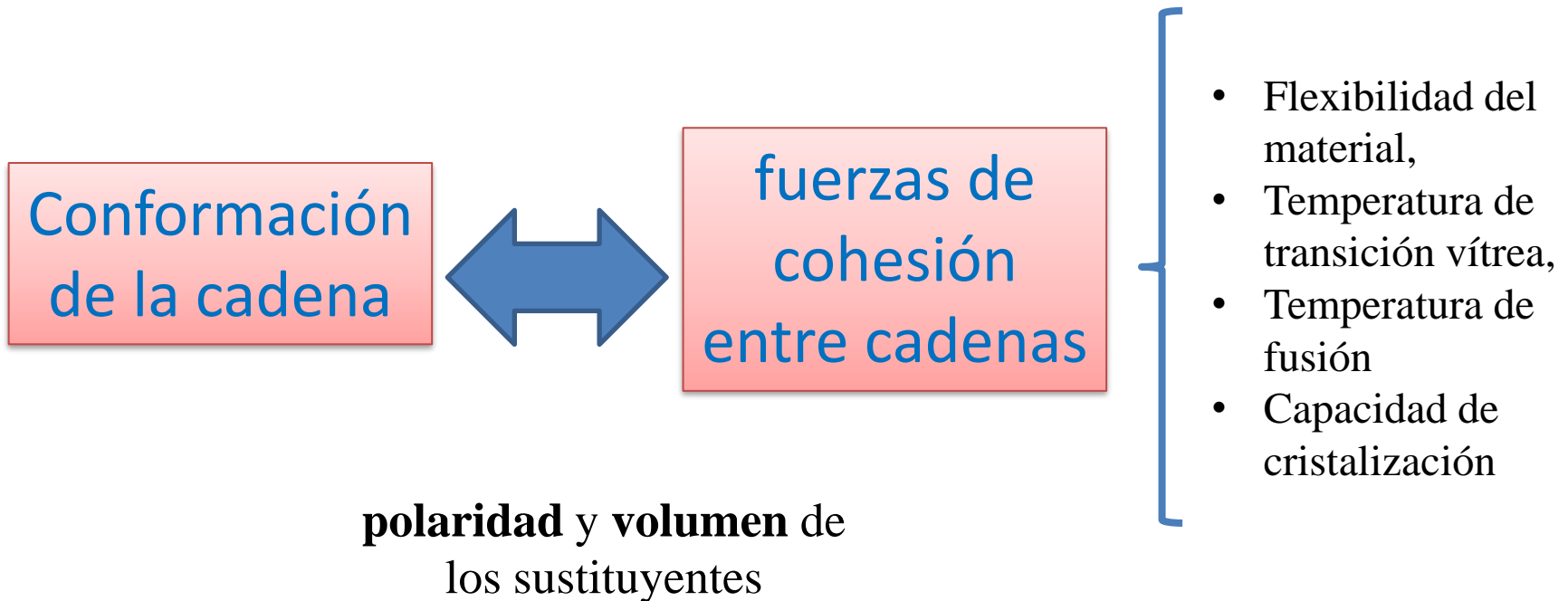


MATERIALES COMPUESTOS NANO Y BIO MATERIALES

1er. CUATRIMESTRE 2022
CATEDRA GOYANES

GUIA 1: Polímeros. Definición y
Generalidades

Recordemos conceptos importantes de la teórica



Polaridad de enlaces

Enlace covalente no polar:

distribución de electrones **simétrica**.

Por ejemplo si los dos átomos del enlace son los mismos. Ej.: H_2 , O_2 , N_2 .

Enlace covalente polar:

distribución de electrones **no simétrica**.

Átomos de distintos elementos.

Cuando se unen dos átomos cuyas electronegatividades resultan muy distintas entre sí, se establece un **enlace iónico**. En cambio, cuando los átomos presentan electronegatividades semejantes, se forma un **enlace covalente polar**, con el átomo más electronegativo quedándose con la carga negativa.

El par de electrones compartido es atraído más intensamente por el átomo más electronegativo.



La electronegatividad es la fuerza, el poder de un átomo de atraer a los electrones hacia sí

PROBLEMA 10

Ordenar los siguientes átomos por electronegatividad

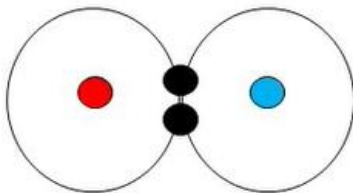
Carbono, Oxígeno, Flúor, Argón

Electronegatividad en los enlaces

Para determinar la naturaleza y el tipo de enlace químico con el que están unidos dos elementos, se deben restar las electronegatividades de los elementos químicos participantes

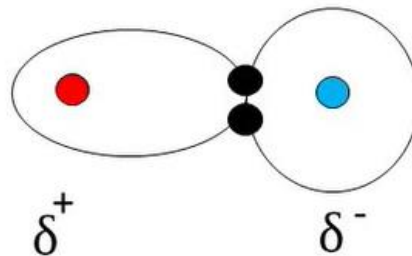
0 - 0.4

Covalente
no polar



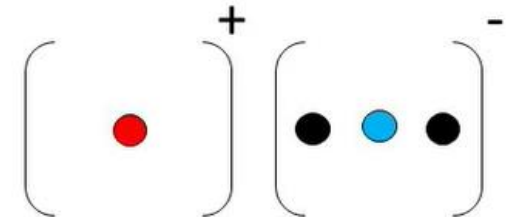
0.5 - 1.6

Covalente
polar



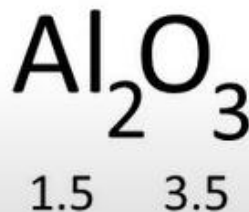
1.7 - 3.3

Iónico



Electronegatividad en los enlaces

Diferencia de electronegatividad	Tipo de enlace
0 – 0.4	Covalente no polar
0.5 – 1.6	Covalente polar
1.7 – 3.3	Iónico



ELECTRONEGATIVIDAD, POLARIDAD Y POLÍMEROS

Monómeros no polares Simétricos

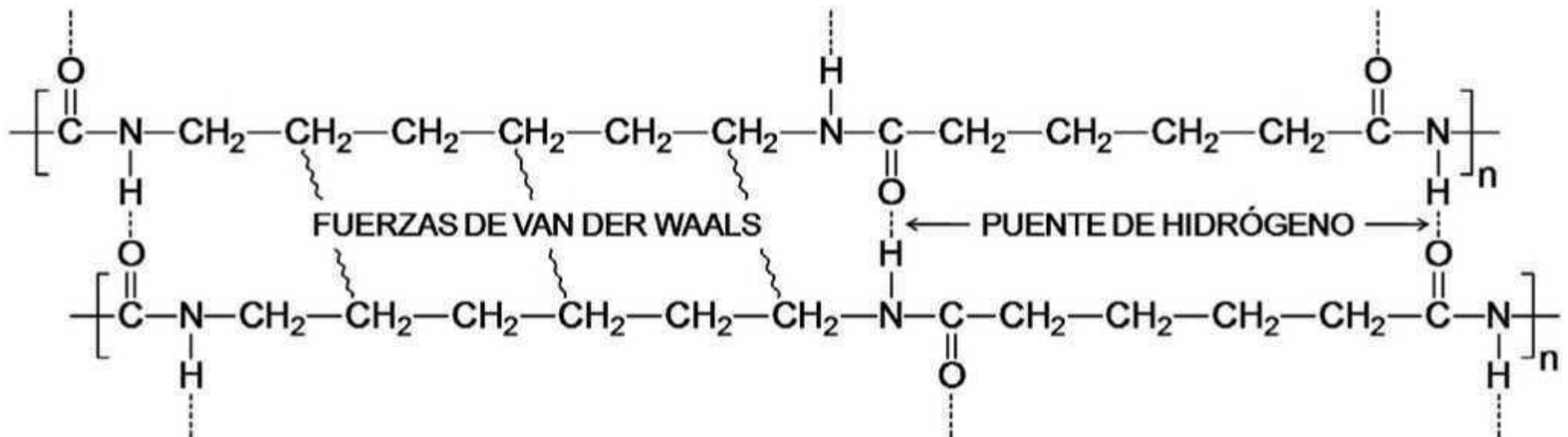
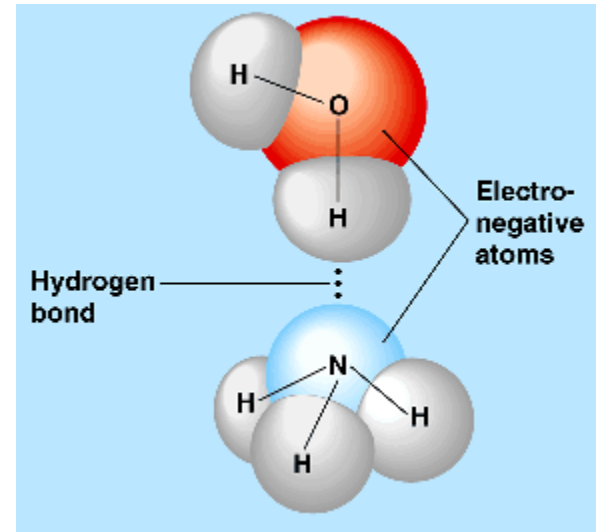
las cadenas diferentes se atraen entre sí por **fuerzas intermoleculares débiles** de tipo London (dipolo instantaneo-dipolo inducido).

Monómeros polares, Asimétricos

las cadenas se mantienen unidas **mediante interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo** resultantes de la atracción electrostática entre átomos de distinta electronegatividad

POLARIDAD EN POLIMEROS

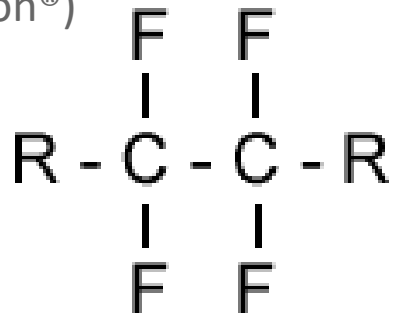
Los **puentes de hidrógeno** son un tipo especial de interacción dipolo-dipolo entre el **átomo de hidrógeno de un enlace polar, como N–H, O–H ó F–H**, y un átomo muy electronegativo como flúor (F), oxígeno (O) o nitrógeno (N). Estos enlaces son muy fuertes y, aunque son más débiles que los covalentes, al tomar en consideración un elevado número de ellos entre las cadenas poliméricas, resultan en mayores fuerzas de atracción en los polímeros que los presentan



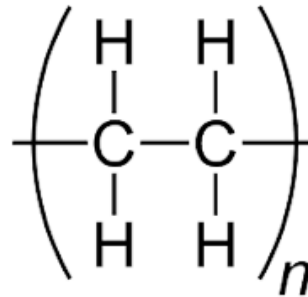
PROBLEMA 11

Decida cuáles de los siguientes polímeros son polares y cuales no polares.

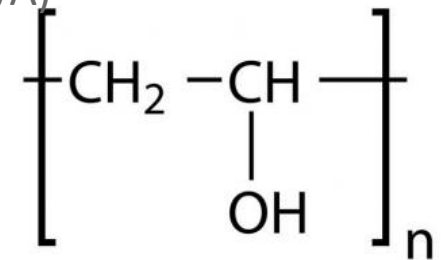
politetrafluoro etileno (PTFE, Teflon®)



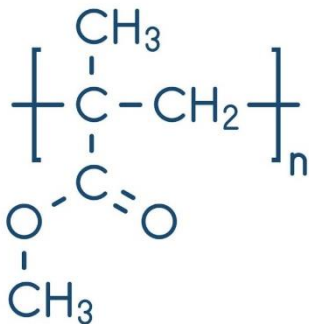
el polietileno (PE)



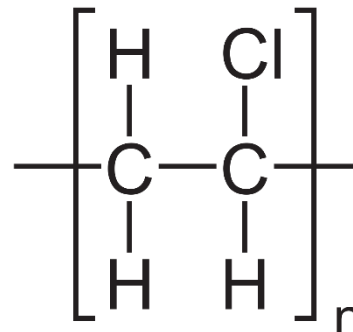
el poli(alcohol vinílico) (PVA)



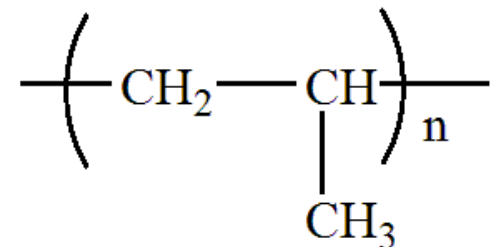
polimetil-metacrilato (PMMA)



el cloruro de polivinilo (PVC),



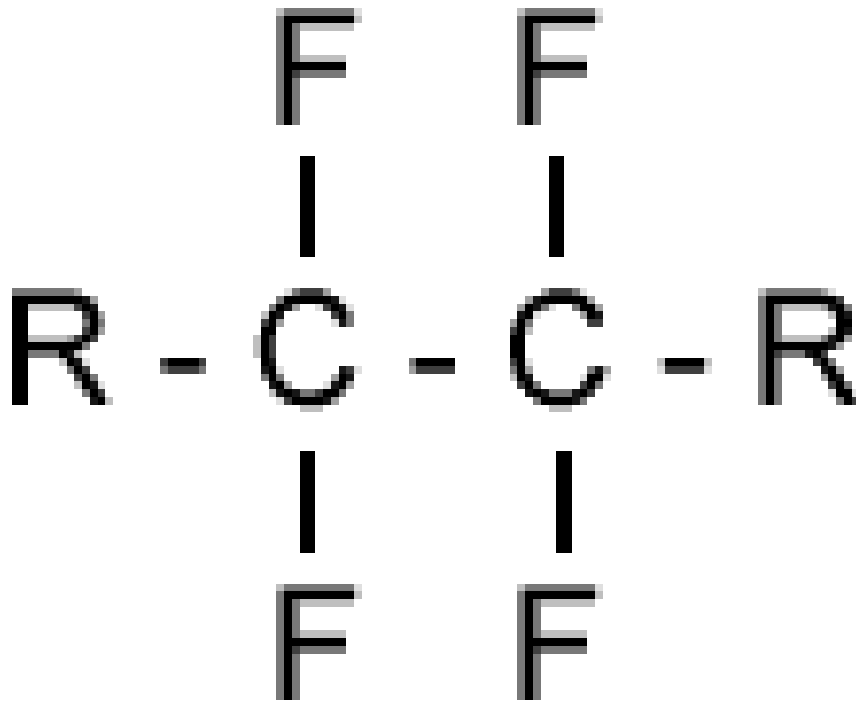
el polipropileno (PP)



PROBLEMA 11

Decida cuáles de los siguientes polímeros son polares y cuales no polares.

politetrafluoro etileno (PTFE,
Teflon®)



TIENE FLUOR QUE ES MUY
ELECTRONEGATIVO

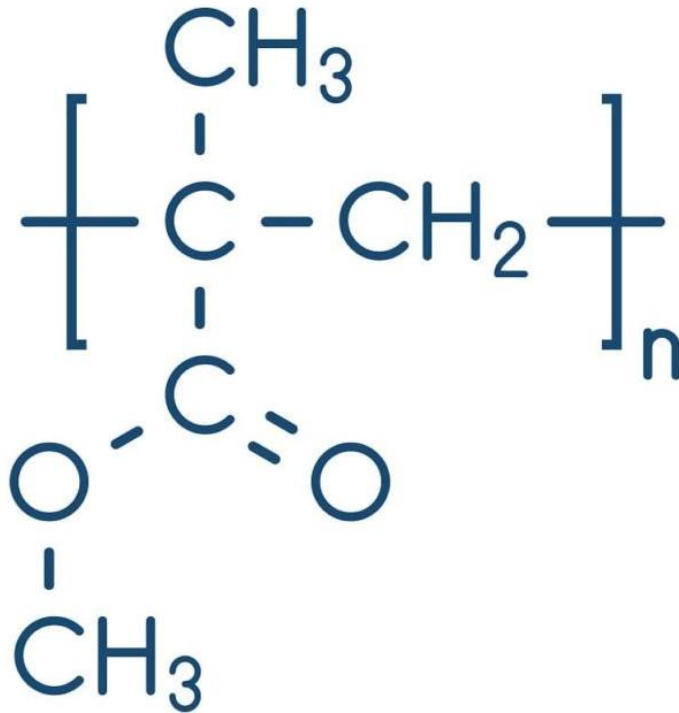
PEROOO...

ES SIMETRICO. ENTONCES ES NO
POLAR!

PROBLEMA 11

Decida cuáles de los siguientes polímeros son polares y cuales no polares.

polimetil-metacrilato
(PMMA)



NO ES SIMETRICO

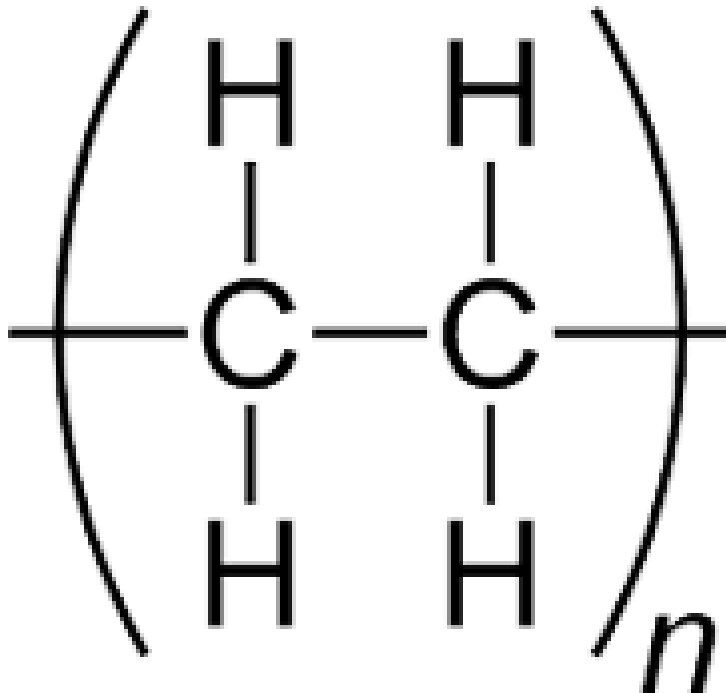
TIENE DOS OXIGENOS EN EL
SUSTITUYENTE

ES POLAR!!

PROBLEMA 11

Decida cuáles de los siguientes polímeros son polares y cuales no polares.

el polietileno (PE)



ES SIMETRICO

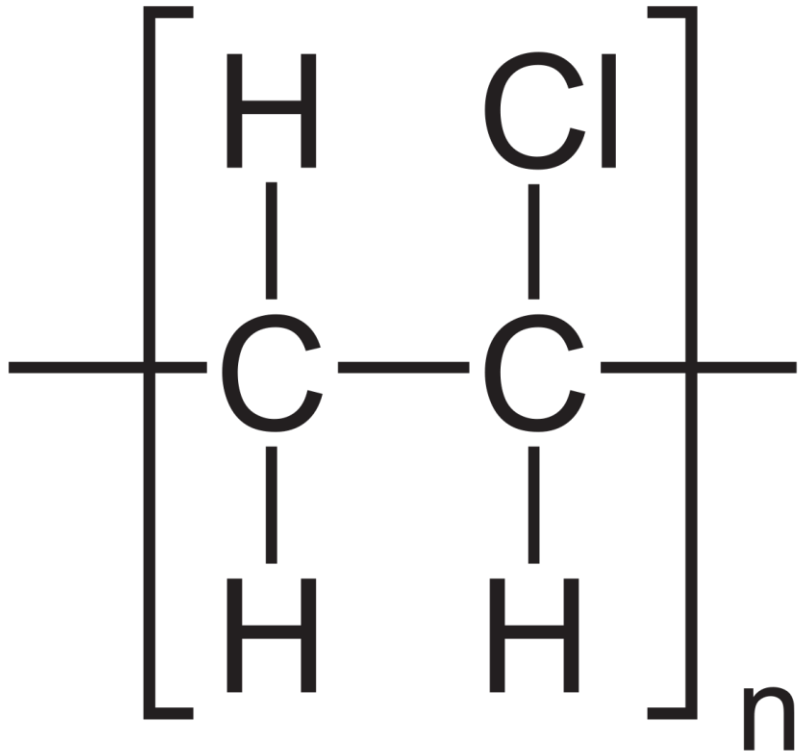
NO TIENE ATOMOS MUY
ELECTRONEGATIVOS

NO ES POLAR!!

PROBLEMA 11

Decida cuáles de los siguientes polímeros son polares y cuales no polares.

el cloruro de polivinilo
(PVC),



NO ES SIMETRICO

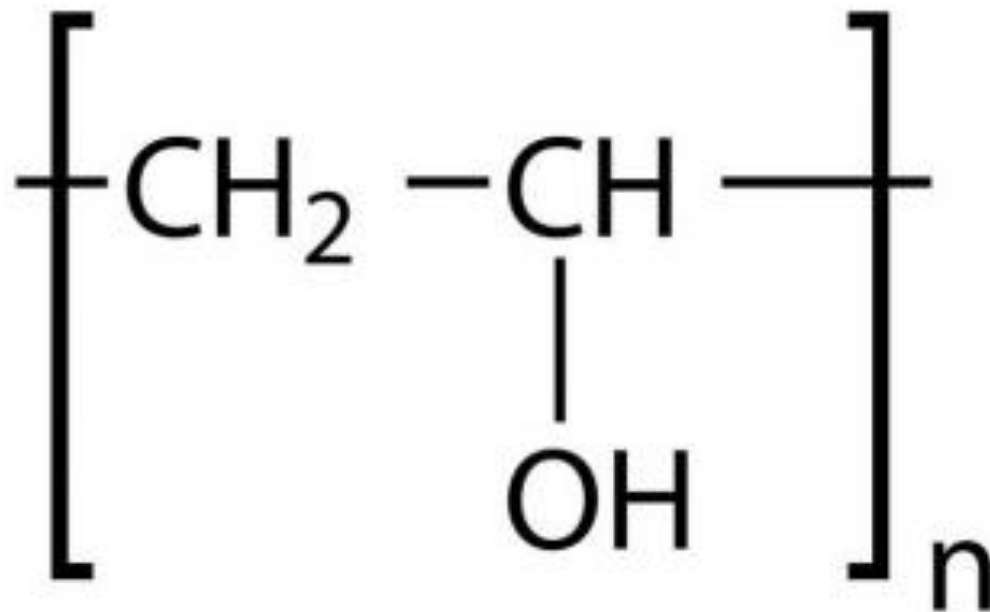
TIENE ATOMOS MUY
ELECTRONEGATIVOS (CL)

ES POLAR!!

PROBLEMA 11

Decida cuáles de los siguientes polímeros son polares y cuales no polares.

el poli(alcohol vinílico)
(PVA)



NO ES SIMETRICO

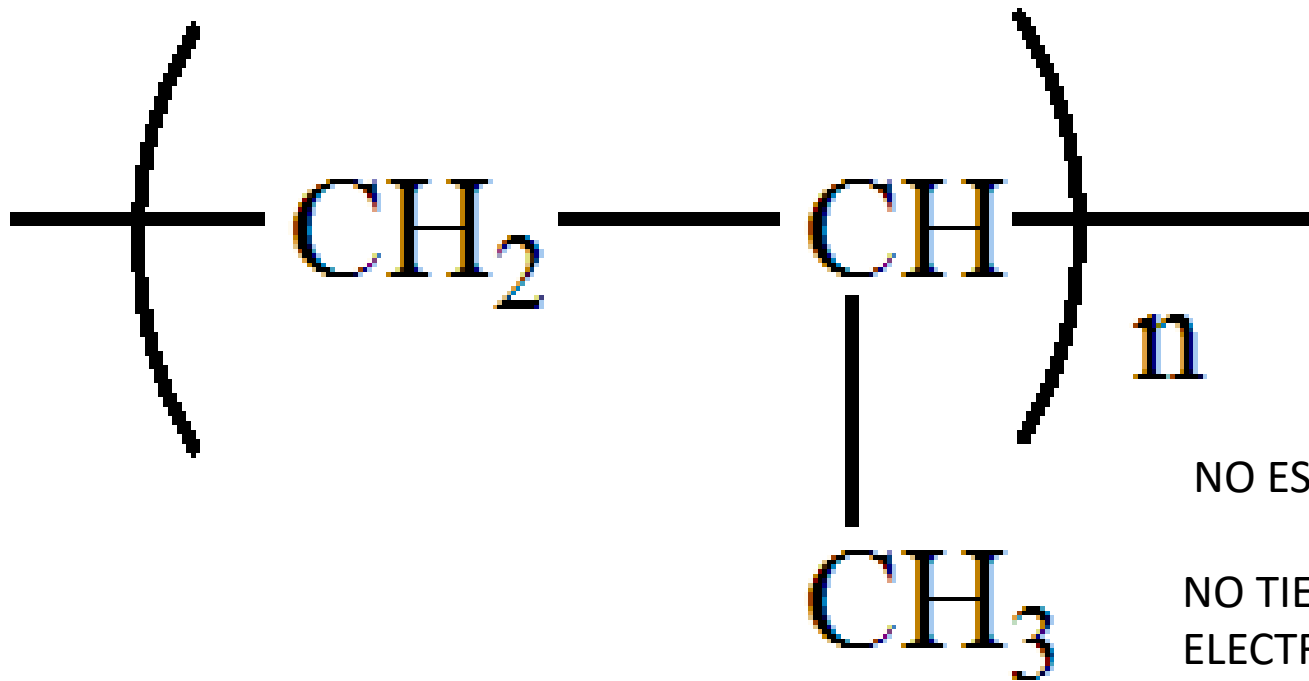
TIENE ATOMOS MUY
ELECTRONEGATIVOS

ES POLAR!!

PROBLEMA 11

Decida cuáles de los siguientes polímeros son polares y cuales no polares.

el polipropileno (PP)

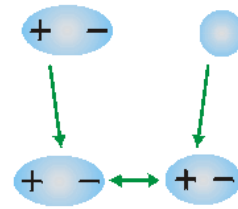


NO ES SIMETRICO

NO TIENE ATOMOS MUY
ELECTRONEGATIVOS

NO ES POLAR!!

CLASIFICACION DE POLIMEROS EN FUNCION DE LAS FUERZAS INTERMOLECULARES



DIPOLO INSTANTANEA-DIPOLO INDUCIDA
DIPOLO PERMANENTE – DIPOLO PERMANENTE

INTERACCIONES
NO COVALENTES

TERMOPLASTICO

INTERACCIONES COVALENTES

ELASTOMEROS

TERMORIGIDOS

TERMOPLÁSTICOS

Se vuelven deformables o flexibles a mayores temperaturas

Se derriten cuando se los calienta y se endurecen cuando se los enfría

Las cadenas se atraen entre sí mediante distintos tipos de fuerzas intermoleculares como: a) fuerzas débiles de London en el polietileno (PE); b) interacciones fuertes dipolo–dipolo en el policloruro de vinilo (PVC); y c) enlaces intermoleculares fuertes del tipo puentes de hidrógeno en poliamidas (PA)

ELASTÓMEROS

Materiales blandos (gomas)

Se comportan en forma elástica.

Poseen cadenas flexibles y fuerzas intermoleculares débiles. Masas molares “infinitas”, con un bajo grado de entrecruzamiento.

Ej.: el caucho natural vulcanizado.

TERMORÍGIDOS

Se entrecruzan directamente en los moldes de los artículos que se desee fabricar.

También poseen masas molares infinitas, y en general un alto grado de entrecruzamiento.

No se pueden disolver y no funden a altas temperaturas, sino que se degradan y queman; y por lo tanto es imposible volver a moldearlos.

Ej.: las asas de cacerolas de Bakelita son sólidos rígidos altamente entrecruzados.

PROBLEMA 12

Dadas las siguientes aplicaciones decida si elegiría un termoplástico, termorígido o elastómero. Justifique

- a) Un envase reciclable
- b) Embarcación
- c) Neumático
- d) Cierre hermético para frascos
- e) Suelo de alto tránsito
- f) Vaso descartable

PROBLEMA 13

Explique que tipo de enlace existe entre:

- a) los monómeros de la cadena principal de un polímero
- b) Las cadenas de un termoplástico
- c) Las cadenas de un termorrígido

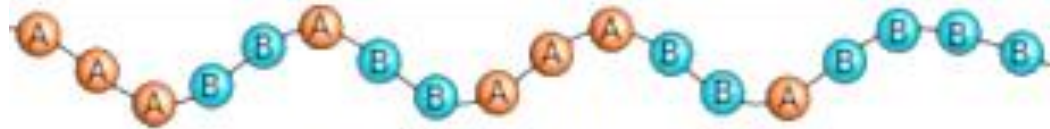
COPOLIMEROS

  = dos monómeros distintos

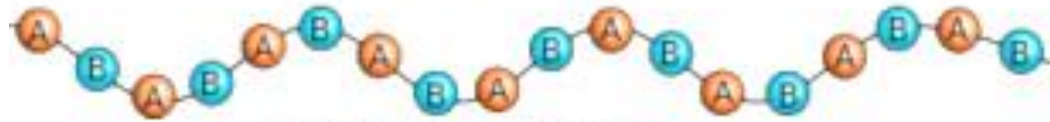
HOMOPOLÍMEROS



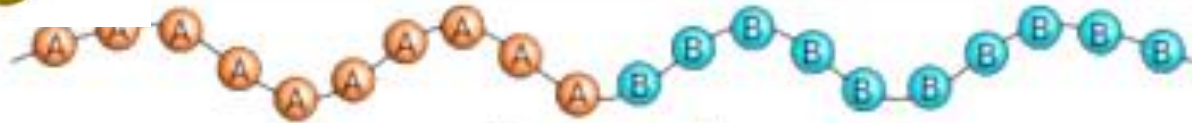
COPOLÍMEROS:



copolímero aleatorio



copolímero alternado



copolímero en bloque



copolímero ramificado

PROBLEMA 14

Explique la diferencia entre un homopolímero, un copolímero y una mezcla de polímeros. ¿Qué ventaja puede tener un copolímero frente a una mezcla de homopolímeros?

PROBLEMA 15

¿Cómo se pueden clasificar los copolímeros dependiendo de los tipos de secuencias en las cadenas de polímeros?
Explíquelo mediante un esquema.



PROBLEMA 16

¿Por qué cree que los plásticos no se reciclan todos juntos, sino que tienen que separarse en función de su composición previamente?

PROBLEMA 17

¿Cómo “aprovechan” los copolímeros de bloque la inmiscibilidad de sus bloques?

PROBLEMA 18

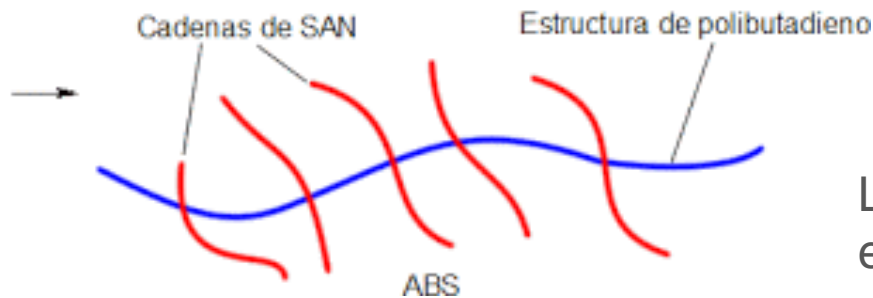
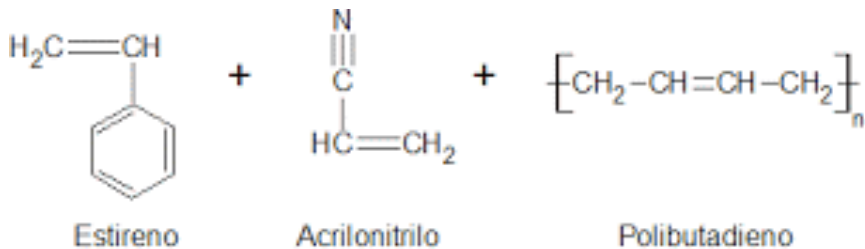
Dados los siguientes copolímeros explique que aporta al nuevo material cada uno de los componentes:

- a) Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS): Estireno y acrilonitrilo en presencia de polibutadieno
- b) Estireno-butadieno (SBR): estireno y butadieno
- c) Caucho de nitrilo: acrilonitrilo (ACN) y butadieno
- d) Estireno acrilonitrilo (SAN): estireno y acrilonitrilo
- e) PET-G (polietilen tereftalato glicol modificado) Tereftalato de polietileno - ciclohexanodimetanol (CHDM)

PROBLEMA 18

ABS, ACRILONITRILO BUTADIENO ESTIRENO

El ABS esta formado por la resina del copolímero acrilonitrilo y estireno (SAN) combinada con la estructura del butadieno.



El bloque de estireno aporta resistencia mecánica y rigidez.

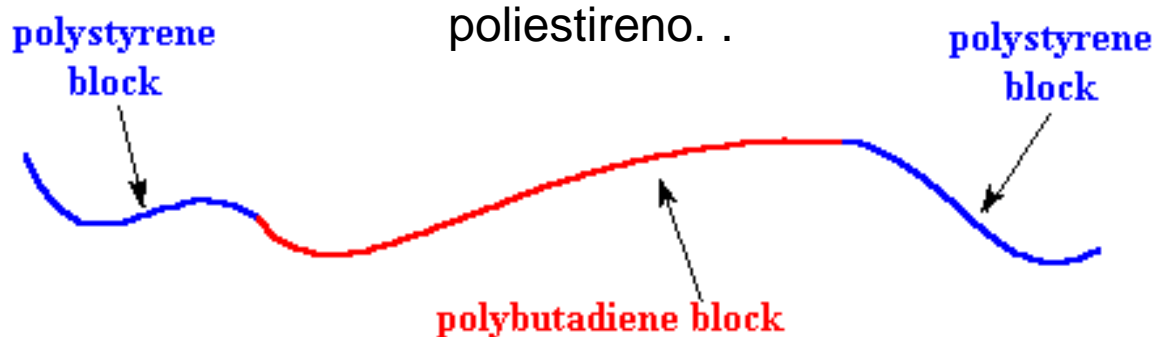
Bloques de acrilonitrilo: los grupos nitrilo son muy polares, así que se atraen mutuamente permitiendo que las cargas opuestas de los grupos nitrilo puedan estabilizarse. Esta fuerte atracción sostiene firmemente las cadenas de ABS, haciendo el material más fuerte.

Los bloques de butadieno, que es un elastómero, proporcionan tenacidad a cualquier temperatura. Esto es especialmente interesante para ambientes fríos, en los cuales otros plásticos se vuelven quebradizos.

PROBLEMA 15

ESTIRENO-BUTADIENO (SBR)

Es un tipo de copolímero llamado copolímero en bloque. Su cadena principal está constituida por tres segmentos. El primero es una larga cadena de poliestireno, el del medio es una cadena de polibutadieno, y el último es otra larga sección de

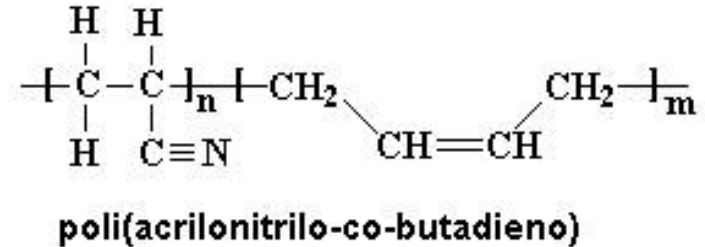
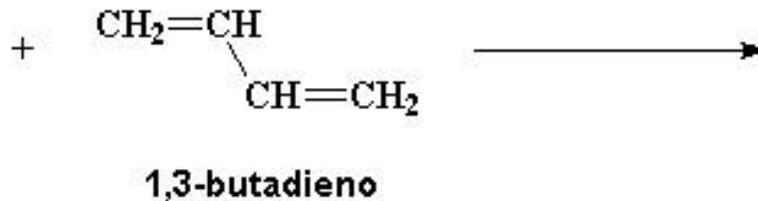


El poliestireno es un plástico duro y resistente y le da al SBS su durabilidad. El polibutadieno es un material parecido al caucho y le confiere al SBS sus características similares al caucho. Además, las cadenas de poliestireno tienden a agruparse formando grandes masas. Cuando un grupo estireno de una molécula de SBS se une a una de estas masas y la otra cadena de poliestireno de la misma molécula de SBS se une a otra masa, las diversas masas se ensamblan entre sí con las cadenas similares al caucho del polibutadieno. Esto le da al material, la capacidad de conservar su forma después de ser estirado.

PROBLEMA 15

CAUCHO DE NITRILO

El caucho nitrilo es entonces un copolímero de acrilonitrilo-butadieno. Es el que más resiste a los aceites de todos los productos de caucho comercializados y se usa en artículos que funcionan en contacto con aceites minerales.

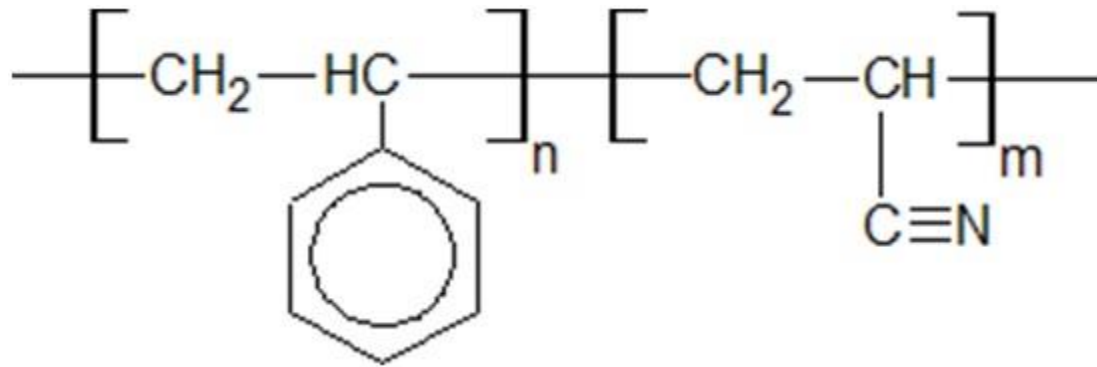


ALTO	CONTENIDO DE ACRILONITRILO	BAJO
←	MEJORA LA RESIST. A ACEITES	
←	MEJORA CARGA DE ROTURA	
←	MEJORA ABRASION Y DUREZA	
←	MEJORA EL PROCESADO	
	MEJORA FLEXIBILIDAD BAJAS TEMP.	→
	MEJORA RESILIENCIA Y ELASTICIDAD	→

PROBLEMA 15

ESTIRENO ACRILONITRILO (SAN)

El estireno acrilonitrilo mejor conocido por sus siglas como SAN, es, como lo dice su nombre, un co-polímero por lo general de 70 a 80% de estireno y 20 a 30% de acrilonitrilo..



El estireno aporta:

- Dureza
- Facilidad de Procesado
- Brillo

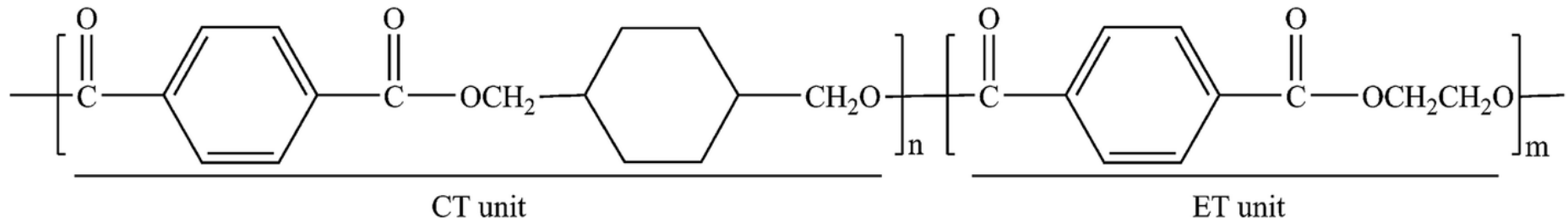
El acrilonitrilo aporta:

- Resistencia Química
- Resistencia Térmica
- Resistencia a la Fatiga y al Impacto
- Dureza

PROBLEMA 15

PET-G

El PETG aparece por la copolimerización del PET. El proceso se basa en agregar ciclohexano dimetanol (CHDM) en lugar de etilenglicol, consiguiendo un bloque de átomos más largo, donde las cadenas lindantes no encajan como lo hace el etilenglicol. Con esto, se consigue frenar la cristalización cuando se aplica un esfuerzo sobre este material, objetos más translúcidos y reducir su punto de fusión, características ideales para crear piezas resistentes y fáciles de termoformar o extruir.



Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) (PETG)

Uno de los motivos por el cual en la impresión 3D se utiliza el PETG en vez de PET es por el problema que presenta este último al calentarse. Durante un sobrecalentamiento, el PET se hace nebuloso y frágil, algo inviable para su utilización con una impresora 3D FDM / FFF, problema que no le ocurre al PETG por contener glicol. También es más duradero gracias a su **mayor resistencia al desgaste y la corrosión a agentes oxidantes**, aspectos que están combinados con una **alta firmeza ante impactos**.

CASO REAL DE LA LITERATURA

Compatibilization Effect of Poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(ethylene glycol) Block Copolymers and Phase Morphology Analysis in Immiscible Poly(lactide)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends

Yang-Ho Na,[†] Yong He,[†] Xintao Shuai,[†] Yoshihiro Kikkawa,^{†,§} Yoshiharu Doi,^{‡,§} and Yoshio Inoue^{*,†}

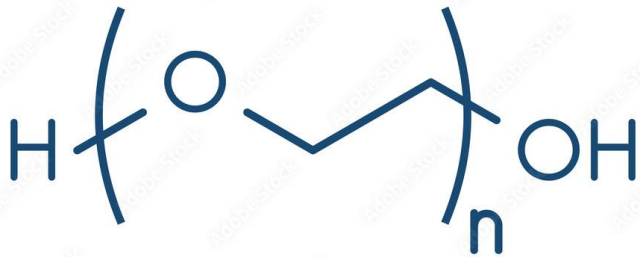
Department of Biomolecular Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8501, Japan, Department of Innovative and Engineered Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8501, Japan, and Polymer Chemistry Laboratory, Riken Institute, 2-1 Hirosawa, Wako-shi, Saitama 351-0198, Japan

Received April 25, 2002; Revised Manuscript Received August 7, 2002

CASO REAL DE LA LITERATURA

The miscibility and phase behavior of two stereoisomer forms of poly(lactide) (PLA: poly (L-lactide) (PLLA) and poly(DL-lactide) (PDLLA)) blends with poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(ethylene glycol) (PCL-*b*-PEG) and PCL-*b*-monomethoxy-PEG (PCL-*b*-MPEG) block copolymers have been investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The DSC thermal behavior of both the blend systems revealed that PLA is miscible with the PEG segment phase of PCL-*b*-(M)PEG but is still immiscible with its PCL segment phase although PCL was block-copolymerized with PEG. On the basis of these results, PCL-*b*-PEG was added as a compatibilizer to PLA/PCL binary blends. The improvement in mechanical properties of PLA/PCL blends was achieved as anticipated upon the addition of PCL-*b*-PEG. In addition, atomic force microscopy (AFM) measurements have been performed in order to study the compositional synergism to be observed in mechanical tests. AFM observations of the morphological dependency on blend composition indicate that PLA/PCL blends are immiscible but compatible to some extent and that synergism of compatibilizing may be maximized in the compositional blend ratio before apparent phase separation and coarsening.

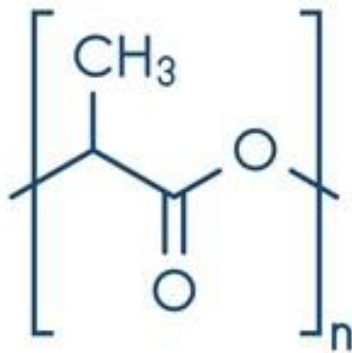
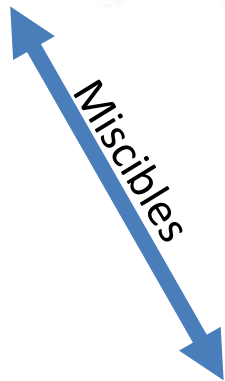
CASO REAL DE LA LITERATURA



polyethylene glycol



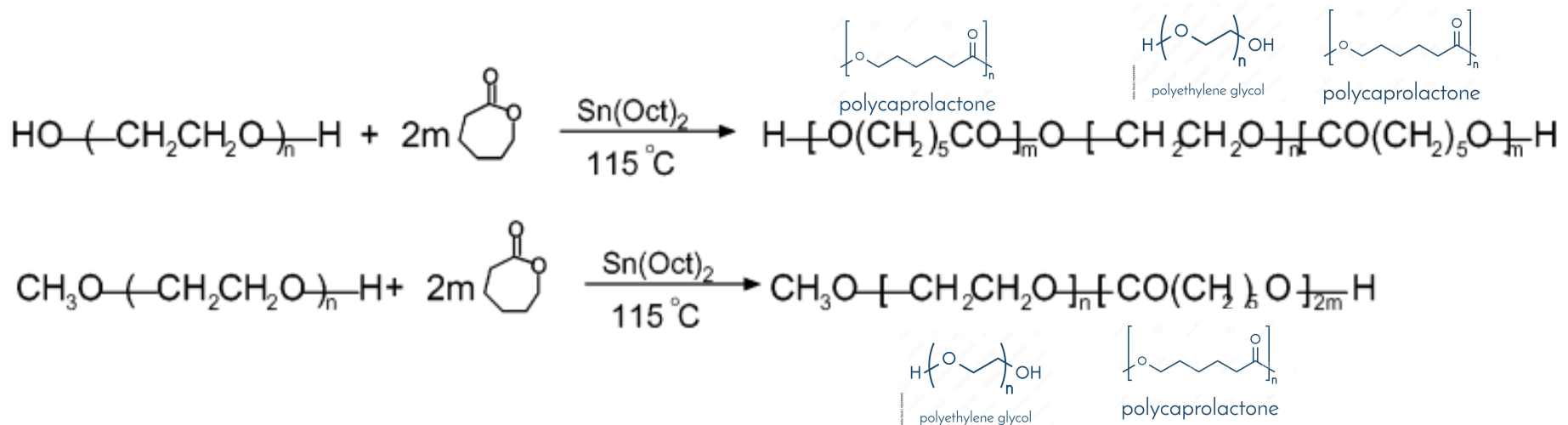
polycaprolactone



PLA

CASO REAL DE LA LITERATURA

Chart 1. Synthesis of Block Copolymers of PEG and PCL



According to Chart 1, block copolymers of poly(ethylene glycol) (PEG) and PCL were synthesized by adding the calculated amount of ε-caprolactone and stannous(II) octoate into the preweighted and predried **PEG** with a molecular weight of 20 000 (PEG20000) and **monomethoxy-PEG** with a molecular weight of 750 (MPEG750), respectively. PEG20000 and MPEG750 were obtained from Aldrich. The purified copolymers were characterized by ¹H NMR, and the molecular weights were estimated by gel permeation chromatography (GPC) measurement. The procedures of synthesis of block copolymers of PEG and PCL have already been described in detail in our previous work.

CASO REAL DE LA LITERATURA

Table 2. Thermal Properties of PLLA/PCL-*b*-PEG^a Blends^b

composition PLLA/Cop1 ^a	$T_g/^\circ\text{C}$		$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$		$\Delta H/J\text{ g}^{-1}$		$X_c/\%$ PLLA
	PLLA	Cop1		PLLA	Cop1	PLLA	Cop1	
100/0	61		121	170, 173		36		39
90/10	51	n.d. ^c	93	172	57, 66	33	6 (64)	39
70/30	46	n.d.	87	169	55, 67	27	19 (63)	42
50/50	38	n.d.	78	167	55, 66	20	34 (67)	43
30/70	n.d.	-55	72	164	67	13	64 (91)	47
10/90	n.d.	-56	72	162	69	4	98 (109)	48
0/100		-57			68		116 (116)	

^a PCL-*b*-PEG or Cop1 indicating the PEG20000-based block copolymer. ^b Only T_{cc} values of PLLA part are shown. Enthalpies of fusion for copolymer, normalized from the weight fraction of the component in the blend, are also shown in parentheses. ^c n.d. indicating "not detected."

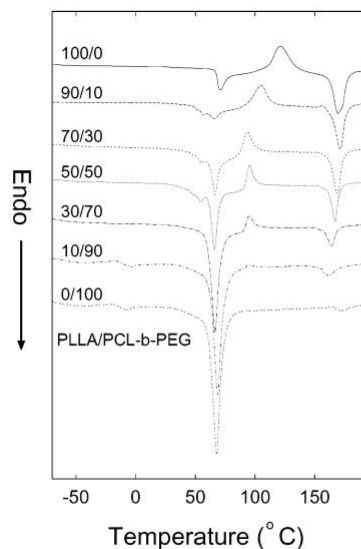


Figure 1. DSC thermograms of blends of PLLA and PCL-*b*-PEG copolymer prepared from PEG20000 measured by the first heating scan.

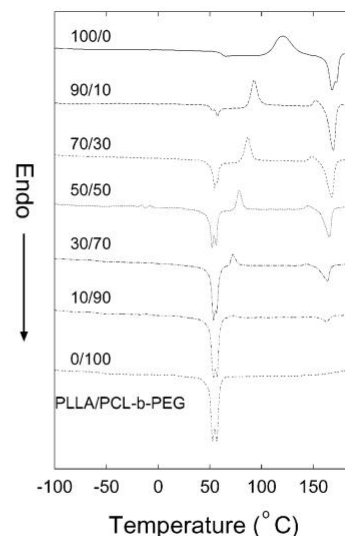


Figure 2. DSC thermograms of blends of PLLA and PCL-*b*-PEG copolymer prepared from PEG20000 measured by the second heating scan.

CASO REAL DE LA LITERATURA

heating scan, respectively. The **enthalpy of fusion** of PCL-*b*-PEG in the blend was calculated under the assumption that the enthalpy of the glass transition of PLLA in the blend films ($\Delta H_g = 4.9 \text{ J/g}$) was constant, irrespective of the blend contents.²³ The **crystallinity** (X_c) of PLLA in the blends was calculated by assuming the melting enthalpy of complete crystalline PLLA to be 93 J/g .²⁴ The significant changes in the T_g values were observed for the PLLA-rich phase in the blends. The T_g of the PLLA-rich phase declines from $61 \text{ }^\circ\text{C}$ (PLLA 100%) to $38 \text{ }^\circ\text{C}$ (50/50 blend). In addition, another series of T_g values for PCL-*b*-PEG copolymer were constant and close to that of pure PCL (ca. $-60 \text{ }^\circ\text{C}$) with a relatively high copolymer content. In previous studies of PLLA/PCL blends, on the one hand, it has been reported that these blend systems are immiscible.¹⁵⁻¹⁷ On the other hand, PLLA is miscible with PEG as previously reported.^{16,25} Considering the above results of DSC T_g measurements and of previous studies, **it can be concluded that the amorphous region of PLLA is miscible with that of PEG domains of PCL-*b*-PEG and that the isolated PCL domain including amorphous and crystalline phases exists in the blends.** Therefore, it is clear that the penetration of PEG chain segments of PCL-*b*-PEG, other than PCL chain segments, into the PLLA amorphous region has caused the decrease of T_g of PLLA phase. It is not clear at the moment if a small proportion of short PCL chains close to the junctions of PCL block and PEG block

ESTO ES IMPORTANTE



CASO REAL DE LA LITERATURA

The melting peak temperature of PLLA components decreased with their decreasing content in the blend from 173 (170 °C) to 162 °C, being a decrease of about 10 °C. This result indicated that the crystallization of PLLA was affected by the addition of PCL-*b*-PEG. Such a result indicates that PCL-*b*-PEG copolymer is able to act as a diluent for PLLA and that the two components are compatible in the melt phase. This is also demonstrated in that the cold-crystallization temperature (T_{cc}) of pure PLLA is observed at 121 °C but those of PLLA in the blends are lower than that of PLLA. It seems that the crystallization of PLLA becomes easier upon blending with PCL-*b*-PEG. The slight increase in the corrected ΔH values and the crystallinities (X_c) of PLLA in the blends may be related to an improved perfection of PLLA crystals. In fact, when PLLA is blended to PCL-*b*-PEG, reorganization of the polymer chains within the crystalline PLLA phase is favored by a higher $T_m - T_{cc}$ difference than for the pure homopolymer. Dell'Ebra et al. have reported that the presence of PCL enhances the PLLA crystallization rate in PLLA/PCL blends, and this likely occurs through the increase in the nucleation rate.¹⁷ The interface of the phase-separated domains may provide favorable nucleation sites for crystallization, and therefore, the crystallization rate of PLLA is promoted by a nucleation barrier lower than that of pure PLLA melt, due to the immiscibility of the components. From these results,

CASO REAL DE LA LITERATURA

In general, tensile properties of immiscible and partially miscible blends depend on two interrelated factors, the adhesion between two phases and the domain size of the dispersed component, both are controlled mainly by the interfacial tension.²⁸⁻³⁰ A compatibilized polymer blend, in general, has finer phase domain size, greater interfacial contact area, and higher interfacial adhesion than that of the corresponding uncompatibilized blend. An effective compatibilizer preferably resides along the interface.³⁰

The stress, strain, and modulus of PCL/PLA (PLLA and PDLLA) blend films with and without the addition of the block copolymers are listed in Tables 5 and 6. In the case of PLLA/PCL 80/20 blends shown in Table 5, the strain at break and the modulus increased gradually up to 10% weight contents of PCL-*b*-PEG copolymer, although the maximum stress decreased slightly. The PLLA/PCL 80/20 blend film containing 10% PCL-*b*-PEG (weight content) showed an increase in modulus of about 400 MPa and an increase in elongation about 20% in comparison with the blend film containing no block copolymer. However, all mechanical properties have decreased for the PLLA/PCL 80/20 film

CASO REAL DE LA LITERATURA

would level off and then it is overlapped by other effects, such as plasticizing activity of the compatibilizer. An improvement in tensile properties is also demonstrated in PDLLA/PCL 80/20 blends as shown in Table 6, where the trend of tensile properties for PDLLA/PCL 80/20 blends containing PCL-*b*-PEG copolymers is similar to that of the PLLA/PCL 80/20 blends containing PCL-*b*-PEG copolymers. In contrast, PLLA/PCL blends containing the MPEG750-based PCL-*b*-MPEG copolymer do not show significant increase in both strain at break and modulus. (Table 5) These results are consistent with the phase structures of PLLA/PCL-*b*-PEG, PLLA/PCL-*b*-MPEG, and PDLLA/PCL-*b*-PEG blends revealed by the DSC measurements. Because the PEG segment phase of PCL-*b*-PEG is miscible while the PCL segment phase of the copolymer is immiscible with PLA, the block copolymers added to the blends should predominantly be connected in the interface region between PCL and PLA. Therefore, the interfacial adhesion between PCL and PLA was reinforced. When the MPEG750-based block copolymer was used as the compatibilizer, the PEG segment might be too short to bring about interfacial linking between PLLA and PCL; thus, the mechanical properties of the PLLA/PCL blend films were not significantly improved upon adding the PCL-*b*-MPEG.¹⁹