

# MATERIALES COMPUESTOS NANO Y BIO MATERIALES

1er. CUATRIMESTRE 2022  
CATEDRA GOYANES

GUIA 2: Transiciones térmicas en  
polímeros

# Transiciones termicas

cambio inducido por el cambio de las temperaturas

EN UN MATERIAL POLIMÉRICO ESTÁN  
ÍNTIMAMENTE LIGADAS A LA ESTRUCTURA

Temperatura de fusión cristalina

$T_m$

Temperatura de transición vítrea

$T_g$

Temperatura de degradación

$T_d$

# TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

HAY UNA CIERTA TEMPERATURA (DISTINTA PARA CADA POLÍMERO) EN LA QUE SE MANIFIESTA UN FUERTE CAMBIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS.



CUANDO EL POLÍMERO SE ENFRÍA POR DEBAJO DE DICHA TEMPERATURA, SE VUELVE DURO, RÍGIDO Y QUEBRADIZO, CON PROPIEDADES ANÁLOGAS A LAS DE LOS VIDRIOS. SIN EMBARGO, POR ENCIMA DE DICHA TEMPERATURA, EL POLÍMERO ES BLANDO GOMOSO Y SE COMPORTA COMO UN LÍQUIDO MÁS O MENOS VISCOSO CON PROPIEDADES ELÁSTICAS SEMEJANTES A LAS DE LOS CAUCHOS.



# TEMPERATURA DE TRANSICION VITREA

SE RELACIONA CON EL VOLUMEN LIBRE, QUE ES EL ESPACIO LIBRE  
ENTRE CADENAS



SI HAY MAS VOLUMEN LIBRE A LAS CADENAS LES SERA MAS FACIL  
GANAR MOVILIDAD Y VISEVERSA

# TEMPERATURA DE FUSION

HAY UNA CIERTA TEMPERATURA EN LA QUE FUNDEN LOS DOMINIOS CRISTALINOS DE LA MUESTRA

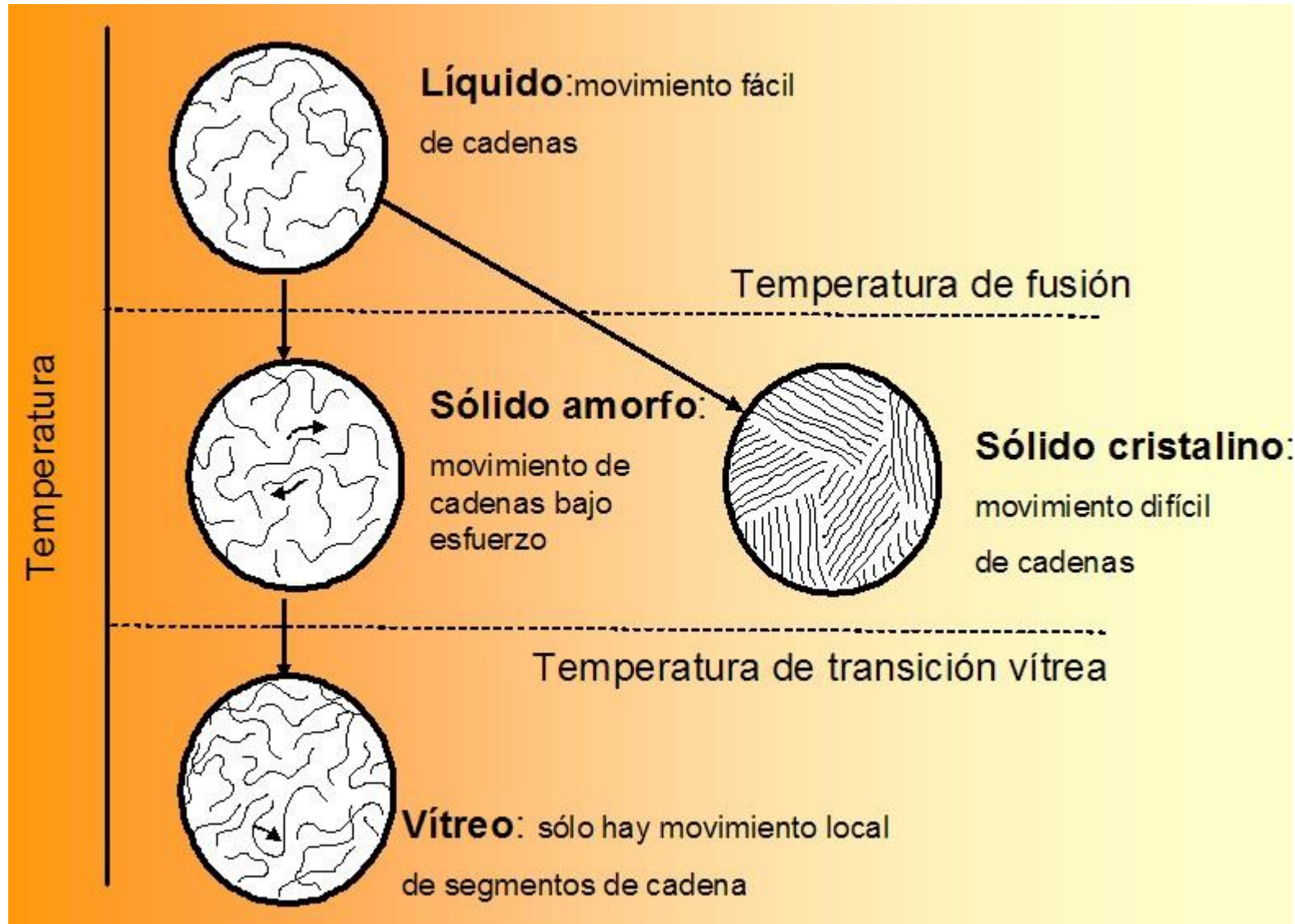


CUANDO EL POLÍMERO SE CALIENTA ENCIMA DE ESTA TEMPERATURA CAMBIA DE ESTADO

OCURRE CUANDO LAS CADENAS POLIMÉRICAS ABANDONAN SUS ESTRUCTURAS CRISTALINAS Y SE TRANSFORMAN EN UN LÍQUIDO DESORDENADO.

DOMINIOS CRISTALINOS

# TEMPERATURA DE FUSION



# TEMPERATURAS VITREA Y DE FUSION

$T_m$  y  $T_g$  son propiedades características de las fases cristalina y amorfa respectivamente.

Los valores de  $T_m$  son normalmente de un 33 a un 100% superiores a los de  $T_g$  .

Por regla general,  $T_g$  es del orden de  $(2/3)T_m$ .

# VOLUMEN ESPECIFICO

LA TEMPERATURA DE FUSIÓN Y/O LA DE TRANSICIÓN VÍTREA DE UN POLÍMERO SE PUEDE DETERMINAR A PARTIR DE LA GRÁFICA DEL **VOLUMEN ESPECÍFICO FRENTE A LA TEMPERATURA**, YA QUE AUMENTA AL ALCANZAR EL VALOR DE  $T_g$ , PARA ADECUARSE A LA MAYOR AGITACIÓN DE LOS SEGMENTOS DE LA CADENA.

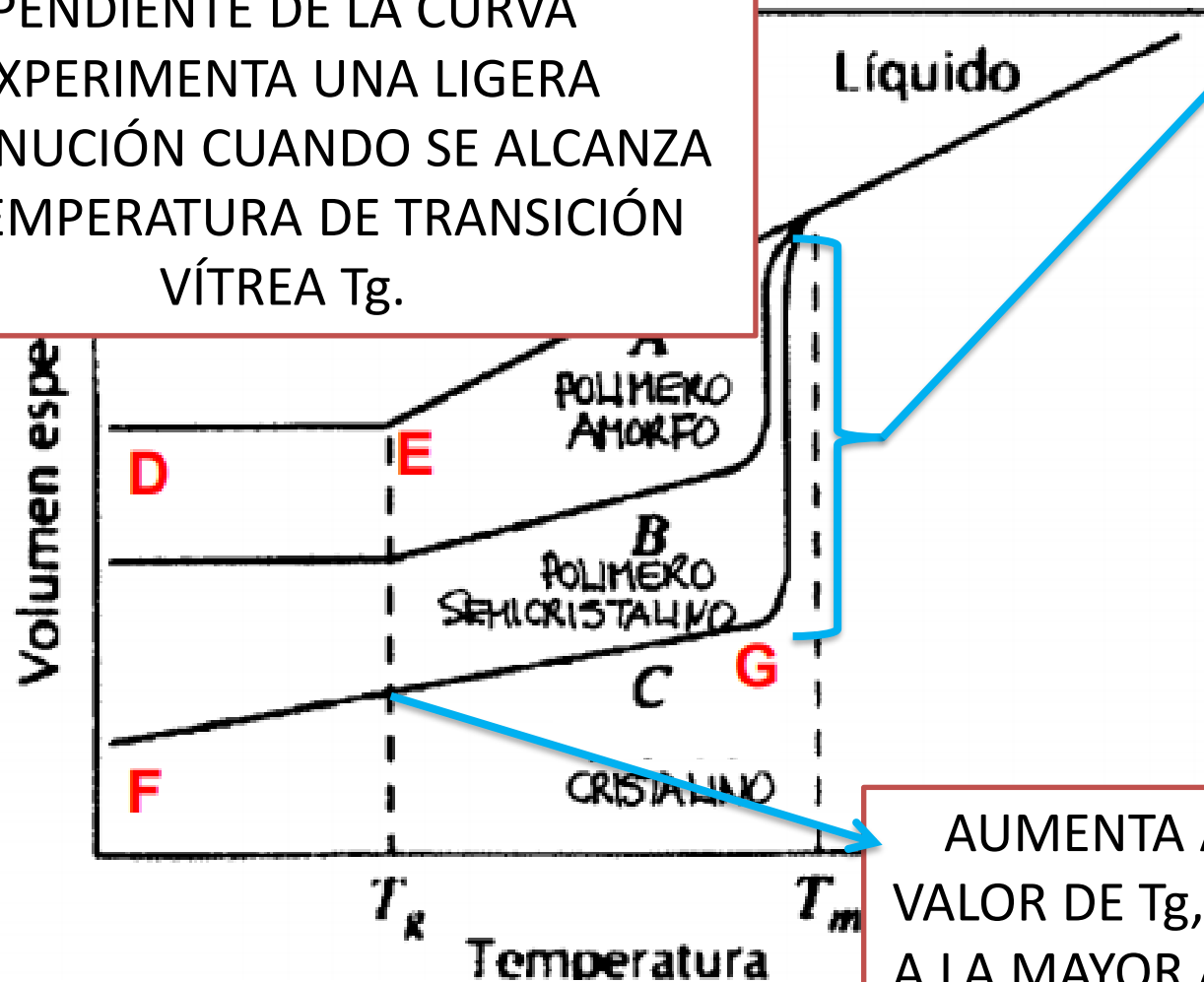
Es el volumen ocupado por unidad de masa de una sustancia, lo que quiere decir, que es el inverso de la densidad

$$v = \frac{\text{volumen}}{\text{masa}} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$



LOS MATERIALES COMPLETAMENTE AMORFOS PRESENTAN UNA VARIACIÓN CONTINUA DEL VOLUMEN ESPECÍFICO AL ENFRIARSE, PERO LA PENDIENTE DE LA CURVA EXPERIMENTA UNA LIGERA DISMINUCIÓN CUANDO SE ALCANZA LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA  $T_g$ .

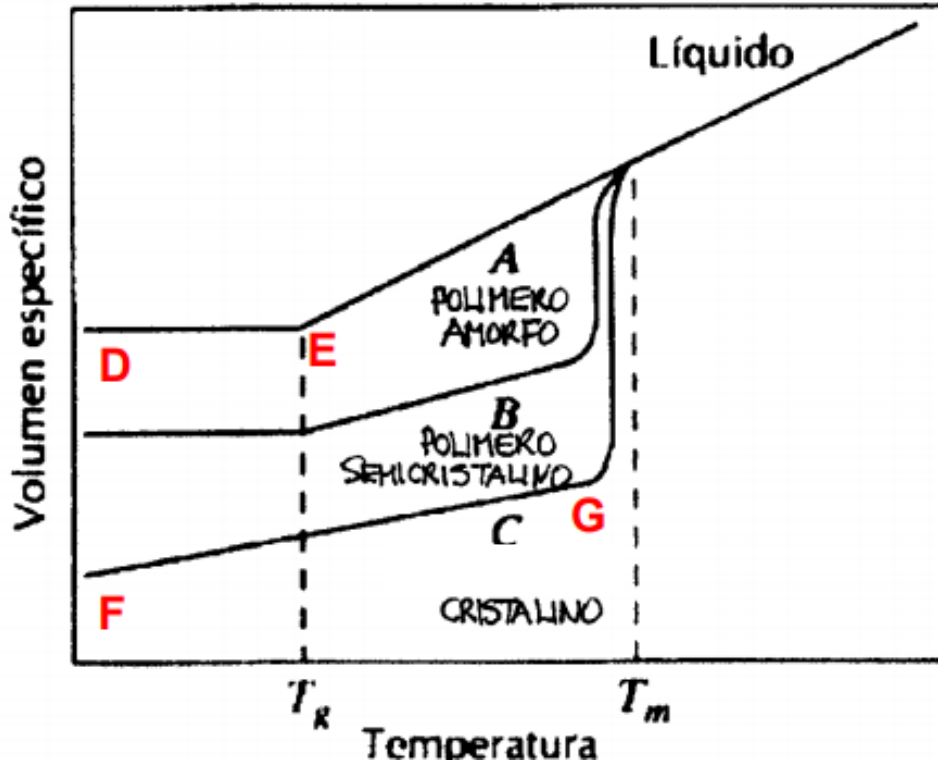
# SPECIFICO



EN LOS MATERIALES CRISTALINOS APARECE UN CAMBIO DEL VOLUMEN ESPECÍFICO A LA TEMPERATURA DE FUSIÓN  $T_m$ .

AUMENTA AL ALCANZAR EL VALOR DE  $T_g$ , PARA ADECUARSE A LA MAYOR AGITACIÓN DE LOS SEGMENTOS DE LA CADENA.

# VOLUMEN ESPECIFICO



En el estado vítreo la estructura molecular es desordenada y, por tanto, ocupa un volumen mayor en el caso amorfo respecto a al cristalino, lo cual explica la distancia entre las líneas DE y FG, que guarda relación con el volumen libre. Por debajo de  $T_g$  el volumen libre es, prácticamente, constante y por encima aumenta de forma significativa con la temperatura.

# TRANSICIONES TERMODINAMICAS

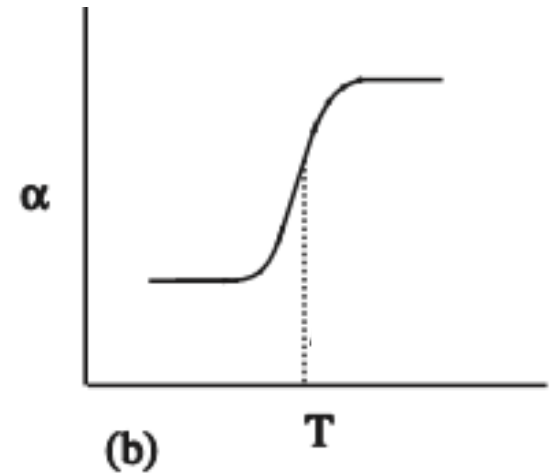
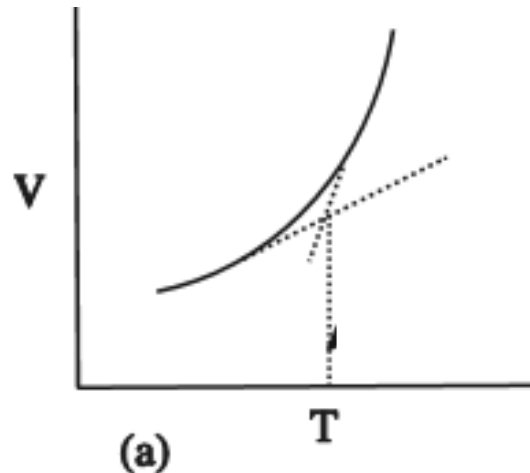
Ocurren a una temperatura determinada independientemente de las condiciones del proceso



Primer orden: hay una discontinuidad en la gráfica volumen-temperatura

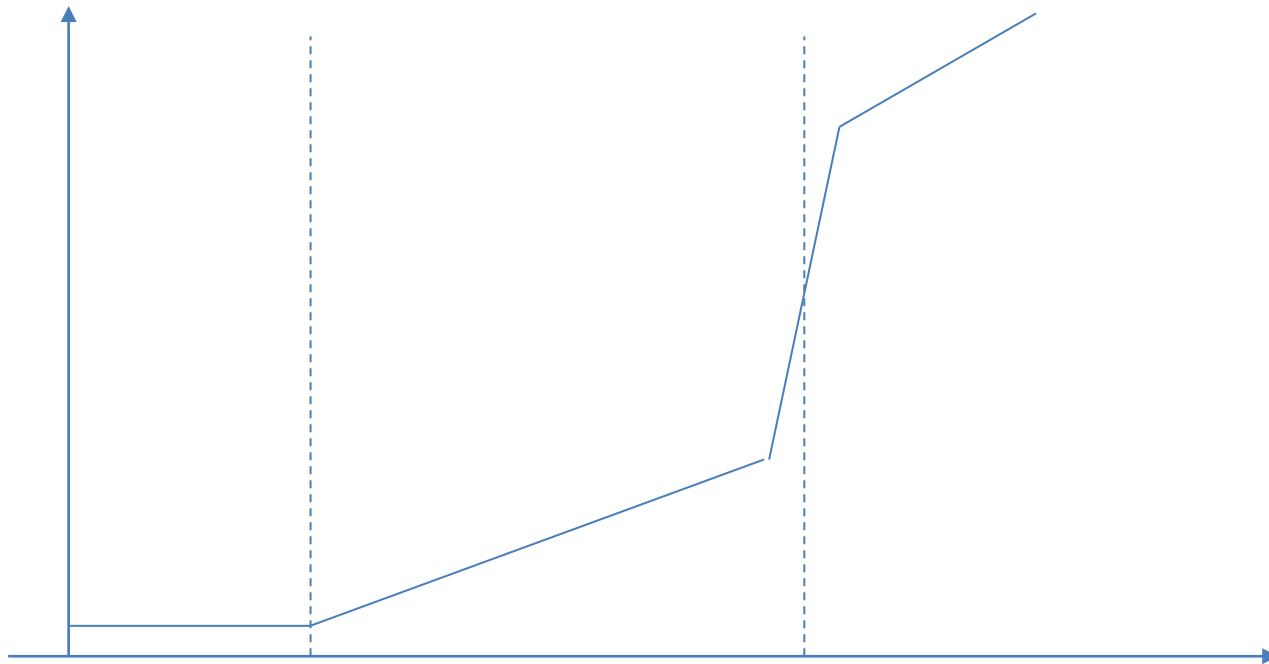
Segundo orden: sólo ocurre un cambio de pendiente y hay un cambio marcado en los primeros coeficientes de la derivada

PERO OJO! LA TG NO ES UNA TRANSICION TERMODINAMICA PORQUE DEPENDE DE COMO SE MIDA



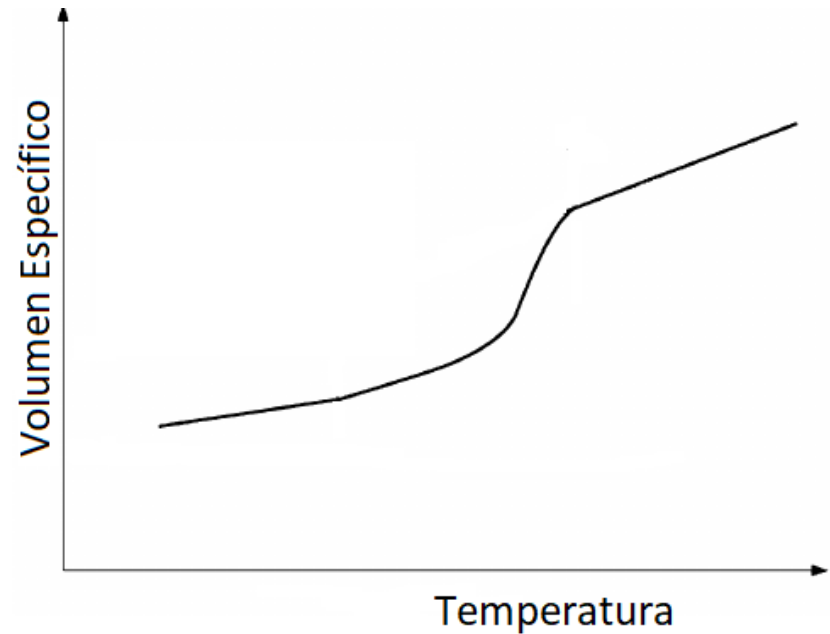
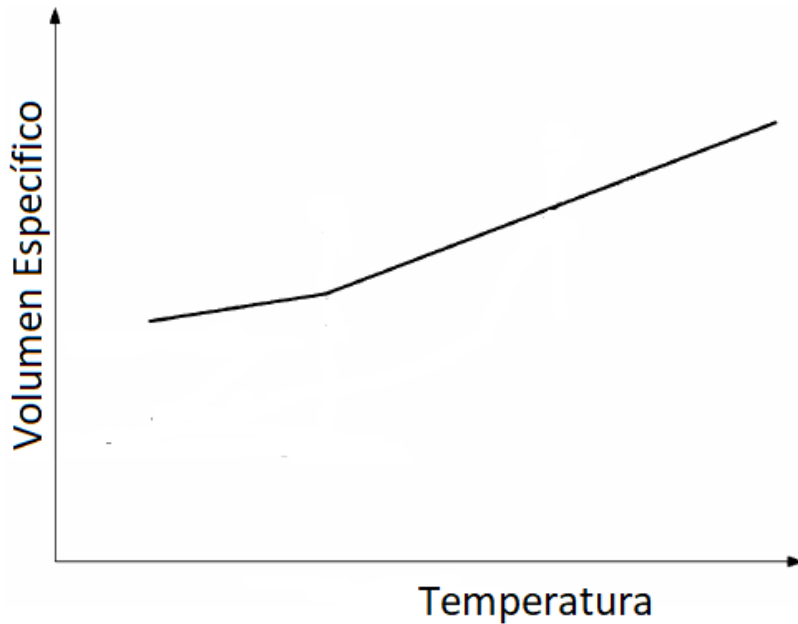
# Problema 1

Una muestra de polietilenterftalato (PET) se enfría rápidamente desde 300 °C (A) hasta temperatura ambiente (B) y da como resultado un material rígido. Esquematizar el diagrama volumen específico en función de la temperatura de este proceso y explicarlo.  $T_g = 69 \text{ °C}$ ,  $T_m = 267 \text{ °C}$



# Problema 2

Dados los siguientes diagramas definir si pertenecen a un polimero amorfo o semicristalino. Indicar en el diagrama las temperaturas  $T_g$  y  $T_m$ . Justificar.



# Problema 3

Explique que tipo de transiciones son la fusion y la transicion vitrea. Son termodinamicas? De que orden?

# Problema 4

Un nuevo polímero del tipo - (- CH<sub>2</sub>-CHX-) n- tiene una T<sub>m</sub> de 80 ° C. ¿Cuál es su T<sub>g</sub> probable?

$$T_g/T_m = \frac{2}{3} \quad T_m = 80^\circ\text{C} = 353^\circ\text{K}$$

$$T_g = 235,333^\circ\text{K} =$$

# FACTORES QUE AFECTAN LA Tg DE POLIMEROS

En general, los factores que **aumentan la energía** requerida para el inicio del movimiento, **aumentan la Tg**

los que **disminuyen los requerimientos energéticos**, **disminuyen la Tg.**



# EFFECTO DEL PESO MOLECULAR EN LA TG DE POLIMEROS LINEALES

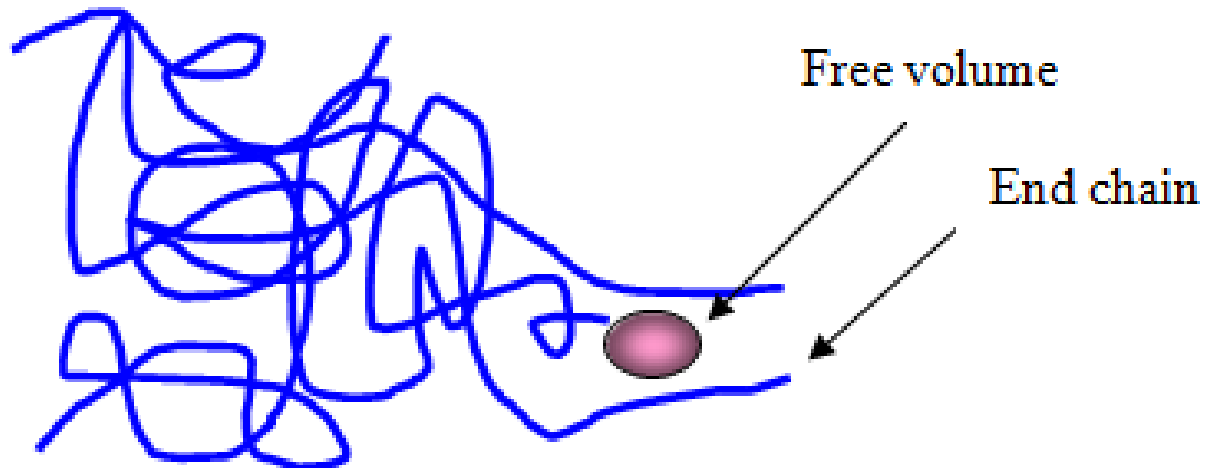
La Tg aumenta con el peso molecular del polímero



Porque el volumen libre disminuye con el aumento del peso molecular



por la disminución del número de grupos finales.



# EFECTO DE LA CRISTALINIDAD EN LA TG DE POLIMEROS

Tg  FASE AMORFA

Los dominios cristalinos o cristalitas pueden actuar como impedimentos para el movimiento molecular de las cadenas en la zona amorfa



La Tg aumenta debido a la presencia de dichas cristalitas

Pero recuerden... esta asociada a la fase **AMORFA**

# EFECTO DE LA ESTRUCTURA QUIMICA EN LA Tg DE POLIMEROS

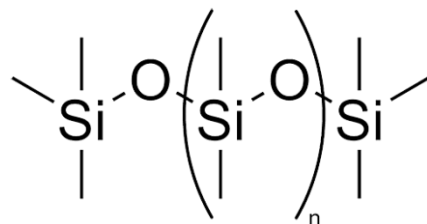
Efecto de la **flexibilidad de la cadena principal** en la Tg



Si la cadena es flexible, la Tg generalmente se verá más abajo y, si la cadena es rígida, el valor de Tg será alto.

Los polímeros que contienen enlaces

- (- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) -, - (- CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-) - o - (- Si - O - Si -) -  
Tendran baja Tg



Polidimetilsiloxano

Menor Tg conocida (-123 ~C)

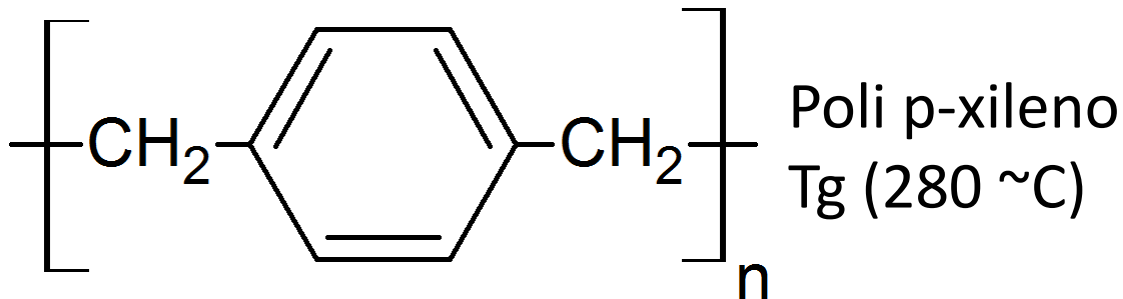
# EFFECTO DE LA ESTRUCTURA QUIMICA EN LA Tg DE POLIMEROS

Efecto de la **flexibilidad de la cadena principal** en la Tg



Si la cadena es flexible, la Tg generalmente se verá más abajo y,  
si la cadena es rígida, el valor de Tg será alto.

Los polímeros que contienen anillos en la cadena principal  
Tendran alta Tg



# EFFECTO DE LA ESTRUCTURA QUIMICA EN LA TG DE POLIMEROS

Efecto de los **grupos laterales alifáticos** en la Tg  
(carbono e hidrogeno, no aromáticos)



los grupos colgantes flexibles reducen la Tg del polímero

Aumentan el volumen libre

Reduce los requerimientos de energía de rotación de la  
columna principal

Pero ojo!! Tienen que ser flexibles esos grupos colgantes

# EFECTO DE LOS ENTRECruzAMIENTOS EN LA Tg DE POLIMEROS

LIMITAN LA MOVILIDAD DE LAS CADENAS  
MACROMOLECULARES



AUMENTAN EL VALOR DE Tg

Depende mucho del grado de entrecruzamiento. Tiene que ser muy alto para que sea perceptible.

# EFEECTO DE LAS FUERZAS ENTRE CADENAS EN LA TG DE POLIMEROS

AUMENTO EN LA MAGNITUD DE LOS ENLACES INTERMOLECULARES, DEBIDOS A DIPOLOS O ENLACES TIPO PUENTE DE HIDROGENO



AUMENTAN EL VALOR DE  $T_g$

MAYOR POLARIDAD DE LOS GRUPOS LATERALES



MAYOR TG

# Problema 5

La presencia de grupos colgantes flexibles reduce la temperatura de transición vítrea del polímero, mientras que los grupos laterales voluminosos o rígidos la aumentan. ¿Por qué?



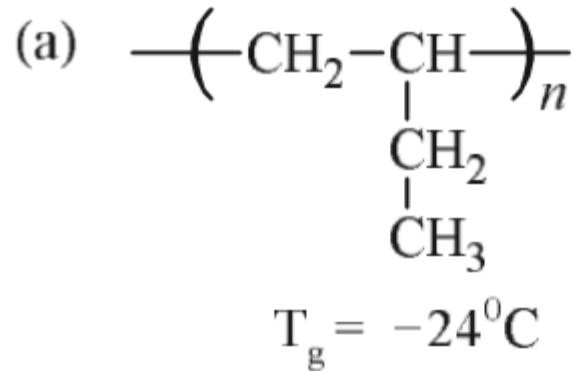
# Problema 6

Compare las temperaturas de transición vítrea para los siguientes pares de polímeros y explique las diferencias

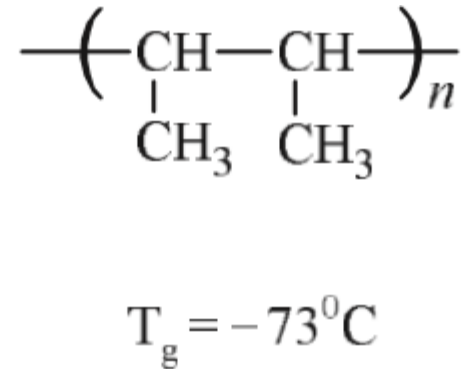
- (a) Poli(but-1-eno) ( $-24^{\circ}\text{C}$ ) y poli(but-2-eno) ( $-73^{\circ}\text{C}$ ).
- (b) Poli (óxido de etileno) ( $-67^{\circ}\text{C}$ ) y poli (alcohol vinílico) ( $85^{\circ}\text{C}$ ).
- (c) Poli (acrilato de metilo) ( $6^{\circ}\text{C}$ ) y poli (acetato de vinilo) ( $28^{\circ}\text{C}$ ).

# Problema 6

(a) Poli(but-1-eno) (-24°C) y poli(but-2-eno) (-73°C).



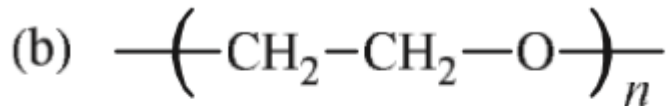
Grupos laterales largos y voluminosos hacen la rotación difícil



Grupos laterales más cortos facilitan la rotación

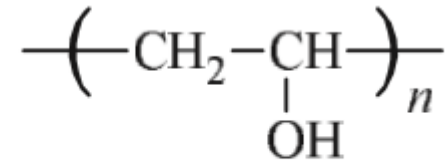
# Problema 6

b) Poli (óxido de etileno) (- 67 °C) y poli (alcohol vinílico) (85°C).



$$T_g = -67^\circ\text{C}$$

La cadena principal es flexible, lo que hace la rotación fácil

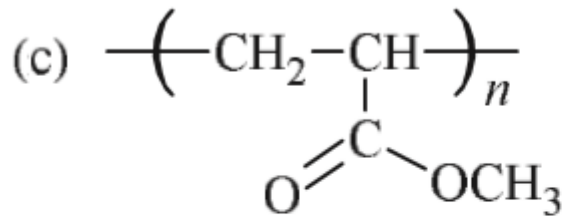


$$T_g = 85^\circ\text{C}$$

La polaridad del OH aumenta las fuerzas laterales entre cadenas

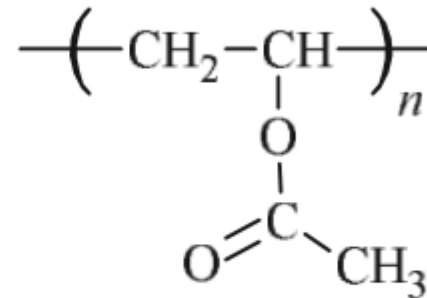
# Problema 6

c) Poli (acrilato de metilo) (6 °C) y poli (acetato de vinilo) (28 °C)



$$T_g = 6^{\circ}\text{C}$$

El grupo lateral voluminoso  
dificulta la rotación



$$T_g = 28^{\circ}\text{C}$$

El grupo voluminoso esta  
lejos de la cadena  
dificultando aun mas la  
rotación.

# Problema 7

Se tienen dos variedades del mismo polímero, ambas con un peso molecular del mismo orden, pero donde una variedad es completamente amorfa y la otra tiene un pequeño grado de cristalinidad. Si bien la temperatura de transición vítrea está asociada a la fase amorfa exclusivamente se encuentra que la  $T_g$  de la muestra más cristalina es levemente mayor a la de la muestra amorfa. ¿Cómo se explica eso?

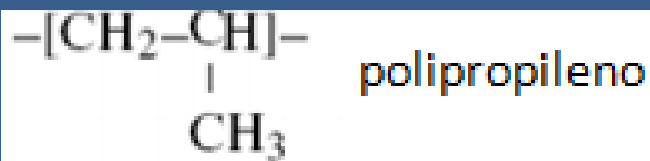
# Problema 8

Se realizaron mediciones de la temperatura de transición vítrea de cuatro polímeros: polietileno, polipropileno, poliestireno y polivinilcarbazol. Sin embargo el técnico que realizo las mediciones mezclo los resultados y no sabe a qué polímero corresponde cada medición. Tratar de estimar con argumentos basados en la estructura a que polimero corresponde cada resultado, siendo:

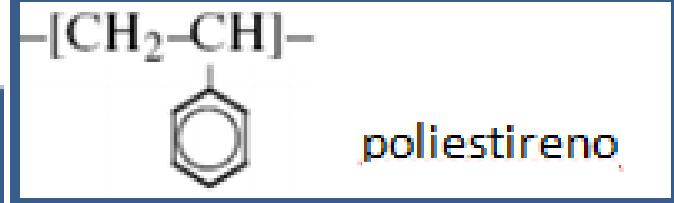
MUESTRA A: 100 °C



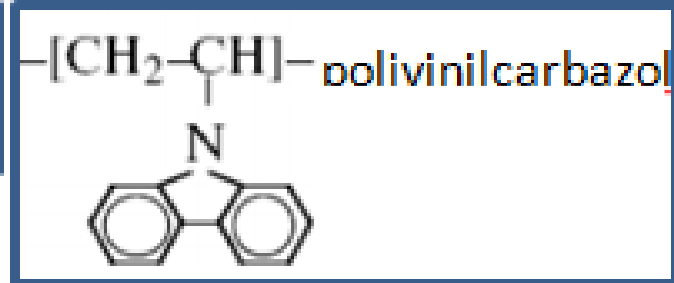
MUESTRA B: -15 °C



MUESTRA C: 210 °C



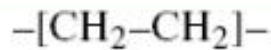
MUESTRA D: -120 °C



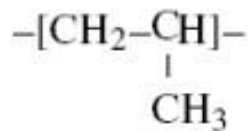
# Problema 8

**LOS GRUPOS PENDIENTES PUEDEN HACER QUE AUMENTE LA  $T_g$ .  
ASÍ, CON TAMAÑOS MAYORES DE LOS GRUPOS PENDIENTES  
DISMINUYE LA FLEXIBILIDAD DE LAS CADENAS Y, POR TANTO,  
AUMENTA EL VALOR DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN  
VÍTREA,  $T_g$ .**

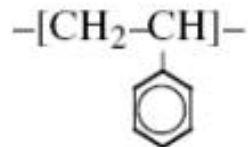
**Temperatura de transición vítrea de algunos polímeros en los que existe diferencia en el tamaño del grupo pendiente unido a la cadena principal**



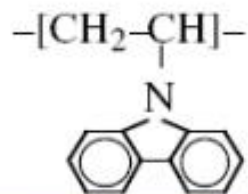
PE, polyethylene,  $T_g = -120 \text{ }^\circ\text{C}$



PP, polypropylene,  $T_g = -15 \text{ }^\circ\text{C}$



PS, polystyrene,  $T_g = 100 \text{ }^\circ\text{C}$



PVK, polyvinylcarbazole,  $T_g = 210 \text{ }^\circ\text{C}$

# Problema 9

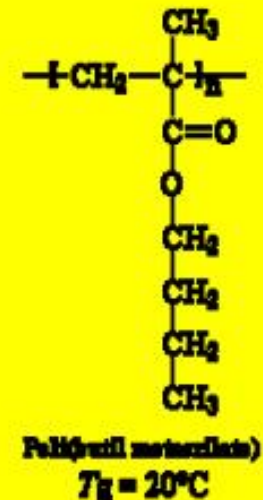
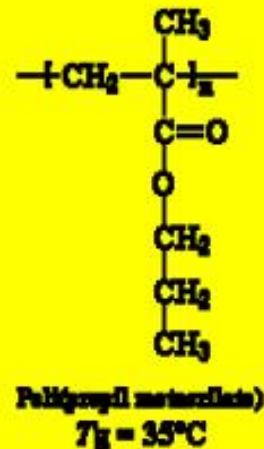
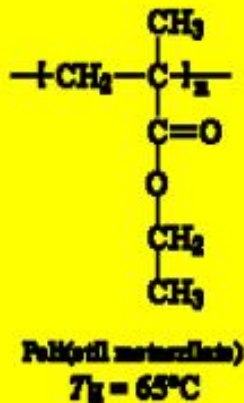
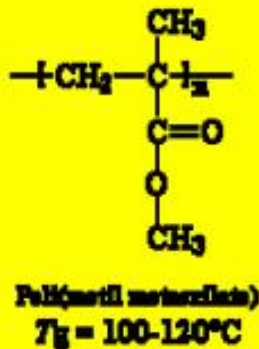
Mientras que el tamaño de los grupos pendientes puede causar un aumento de la Tg debido a una mayor dificultad para el movimiento de las cadenas, se observó que en el caso de los metacrilatos, a mayores grupos colgantes, menor la Tg. ¿Cómo se explica eso?



# Problema 9

PERO LOS GRUPOS VOLUMINOSOS TAMBIÉN PUEDEN DISMINUIR LA  $T_g$ . DEBIDO A LA PRESENCIA DE LOS GRUPOS VOLUMINOSOS, EXISTE UN LÍMITE PARA EL EMPAQUETAMIENTO DE LAS CADENAS POLIMÉRICAS. CUANTO MÁS ALEJADAS SE ENCUENTREN UNAS DE OTRAS, SE PODRÁN MOVER CON MAYOR FACILIDAD. ESTO DISMINUYE EL VALOR DE  $T_g$ . DECIR QUE EXISTE MÁS ESPACIO DISPONIBLE ENTRE LAS CADENAS POLIMÉRICAS, SIGNIFICA DECIR QUE HAY MÁS VOLUMEN LIBRE EN EL POLÍMERO Y, POR LO GENERAL, CUANDO MÁS VOLUMEN LIBRE EXISTA, MENOR SERÁ LA  $T_g$ . PUEDE VERSE MEJOR CON UNA SERIE DE POLÍMEROS

## METACRILATO:



# Problema 10

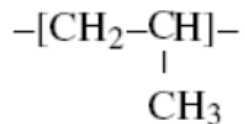
Teniendo en cuenta la polaridad de los siguientes polimeros ¿cómo los ordenaría según su  $T_g$ ?

POLIPROPILENO

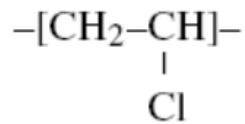
PVC

POLIACRILONITRILO

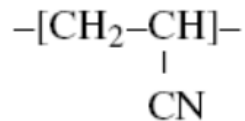
**LA MAYOR POLARIDAD DE LOS GRUPOS LATERALES ACTÚA EN ESTE SENTIDO. ASÍ, EL POLIPROPILENO (NO POLAR) TIENE UNA  $T_g$ , DE -15 °C, EL PVC (MODERADAMENTE POLAR) DE 90 °C Y EL POLIACRILONITRILO (ALTAMENTE POLAR) DE 120 °C, AUN CUANDO EL TAMAÑO DE ESTOS TRES GRUPOS ES CASI IDÉNTICO.**



PP, polypropylene,  $T_g = -15 \text{ °C}$



PVC, polyvinylchloride,  $T_g = 90 \text{ °C}$



PAN, polyacrylonitrile,  $T_g = 120 \text{ °C}$