

MATERIALES COMPUESTOS NANO Y BIO MATERIALES

1er. CUATRIMESTRE 2022
CATEDRA GOYANES

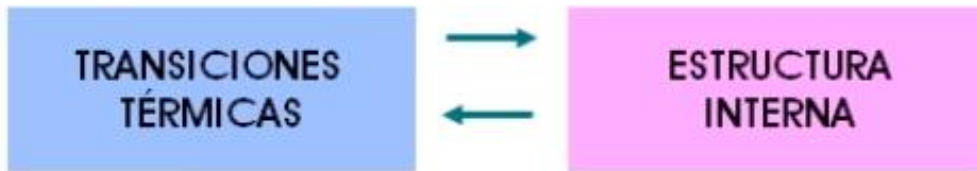
GUIA 2: Transiciones térmicas en
polímeros

RECORDEMOS...

- Gran SENSIBILIDAD de los materiales plásticos por la TEMPERATURA
- Utilidad en la estimación de las PROPIEDADES y TRANSICIONES TÉRMICAS más relevantes
 - Transición vítrea (T_g)
 - Temperatura de fusión de fase cristalina (T_m)
 - Temperatura de cristalización (T_c)
 - Temperatura de degradación (T_d)

RECORDEMOS...

- Las TRANSICIONES TÉRMICAS en un MATERIAL POLIMÉRICO están íntimamente ligadas a la ESTRUCTURA



- Las TRANSICIONES TÉRMICAS para cada MATERIAL son VALORES CARACTERÍSTICOS

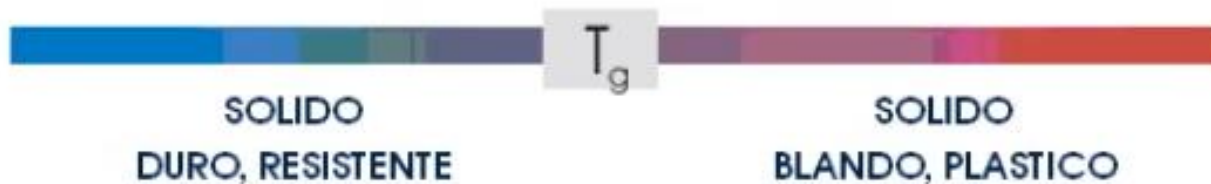
CLASIFICACIÓN DE LAS TRANSICIONES TÉRMICAS

- Transición vítrea (T_g)
- Fusión / Cristalización (T_m , T_c)
- Degradación (T_d)

RECORDEMOS...

TRANSICIÓN VÍTREA (T_g)

- Por debajo de la T_g el MATERIAL POLIMÉRICO se comporta como un VIDRIO
- Por encima de la T_g el MATERIAL POLIMÉRICO se comporta como PLÁSTICO

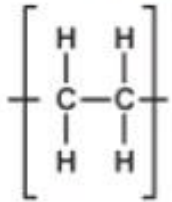


- Es una TRANSICIÓN TÉRMICA relacionada con la MOVILIDAD de las CADENAS POLIMÉRICAS o MOLÉCULAS
 - Cuando la MOVILIDAD es ALTA Valores de T_g BAJOS
 - Cuando la MOVILIDAD es BAJA Valores de T_g ALTOS
- La MOVILIDAD de las CADENAS POLIMÉRICAS es función DIRECTA de la ESTRUCTURA

RECORDAMOS...

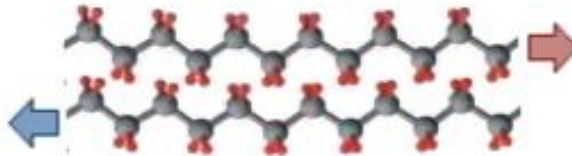
TRANSICIÓN VÍTREA (T_g)

- Estructuras SENCILLAS



POLIETILENO (PE)

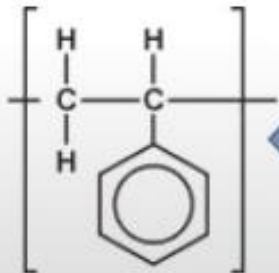
ALTA MOVILIDAD



$T_g = -100 \text{ } ^\circ\text{C}$

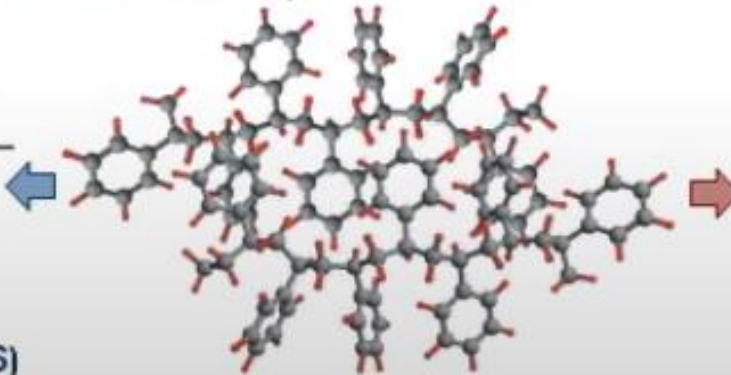


- Estructuras COMPLEJAS

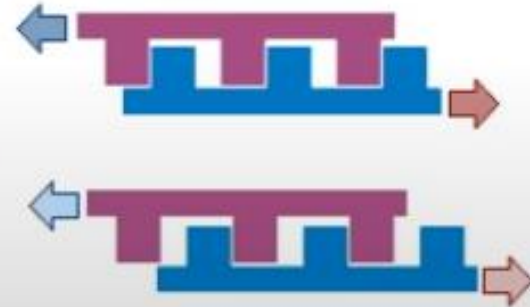


POLIESTIRENO (PS)

BAJA MOVILIDAD/RESTRINGIDA



$T_g = 94 \text{ } ^\circ\text{C}$



RECORDAMOS...

FUSIÓN CRISTALIZACIÓN (T_m , T_d)

- Por debajo de la T_m la FASE CRISTALINA permanece en ESTADO SÓLIDO
- Por encima de la T_m la FASE CRISTALINA pasa al ESTADO LÍQUIDO



- Es una TRANSICIÓN TÉRMICA relacionada con el ESTADO DE ORDENACIÓN de las CADENAS POLIMÉRICAS o MOLÉCULAS
 - Cuando la ORDENACIÓN es ALTA ALTA CRISTALINIDAD
 - Cuando la ORDENACIÓN es BAJA BAJA CRISTALINIDAD
- El GRADO DE CRISTALINIDAD depende en gran medida de la SENCILLEZ de la estructura POLIMÉRICA
- Es una TRANSICIÓN REVERSIBLE

RECORDEMOS...

FUSIÓN/CRISTALIZACIÓN (T_m , T_c)

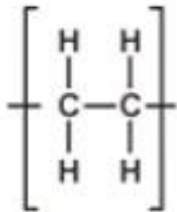
- Estructuras SENCILLAS



ALTA CRISTALINIDAD (> 60 %)



$T_m = 110-120$ °C



FACILIDAD PARA ORDENARSE FORMANDO UNA ESTRUCTURA COMPACTA

POLIETILENO (PE)

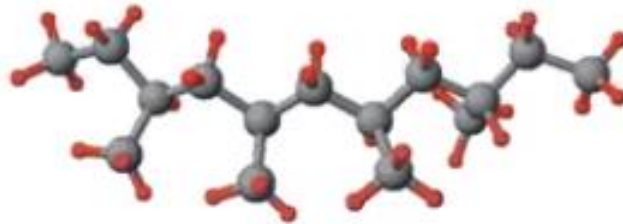
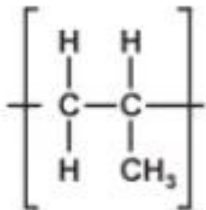
- Estructuras COMPLEJAS



BAJA CRISTALINIDAD (< 35 %)



$T_m = 165$ °C



DIFICULTAD PARA ORDENARSE Y FORMAR UNA ESTRUCTURA COMPACTA

POLIPROPILENO (PP)

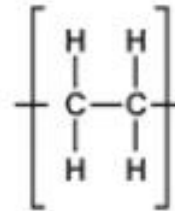
RECORDAMOS...

DEGRADACIÓN (T_d)

- Representa el comienzo de las reacciones de OXIDACIÓN y COMBUSTIÓN de las CADENAS POLIMÉRICAS a ALTAS TEMPERATURAS
- Se trata de una TRANSICIÓN IRREVERSIBLE; una vez SUPERADA el polímero empieza a degradarse
- Es una TRANSICIÓN TÉRMICA relacionada con la NATURALEZA COMBUSTIBLE de la ESTRUCTURA POLIMÉRICA y la NATURALEZA del COMBURENTE

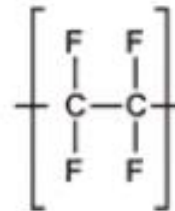
- ELEVADAS PROPIEDADES COMBUSTIBLES

Cadenas de Hidrocarburos (C,
 $T_d \downarrow \downarrow$)



POLIETILENO (PE)

- BAJAS PROPIEDADES COMBUSTIBLES



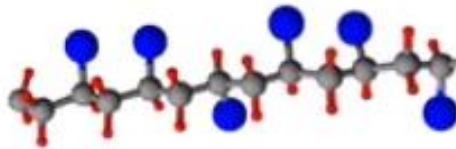
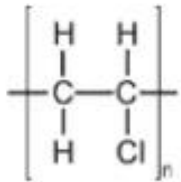
POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

PLASTIFICANTES Y TRANSICIONES TERMICAS

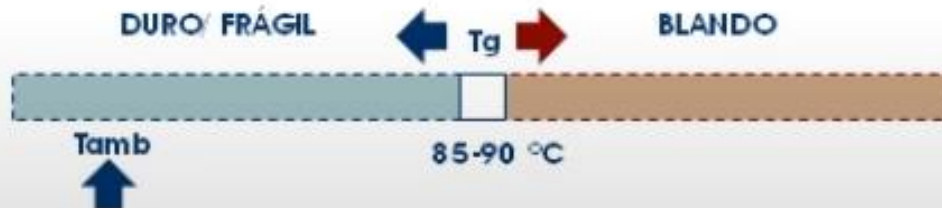
PLASTIFICACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS

- Determinados **MATERIALES POLIMÉRICOS** presentan una estructura que confiere **ELEVADA RIGIDEZ** al PLÁSTICO.

Ejemplo: policloruro de vinilo (PVC)



- Baja movilidad de cadenas poliméricas
- Elevado valor de la **TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VITREA (Tg)** (85-90 °C)



- **NECESIDAD** de utilizar **AGENTES PLASTIFICANTES**.

PLASTIFICANTES Y TRANSICIONES TERMICAS

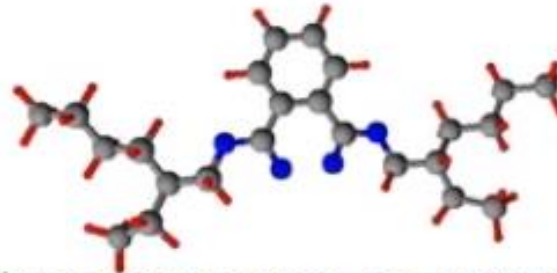
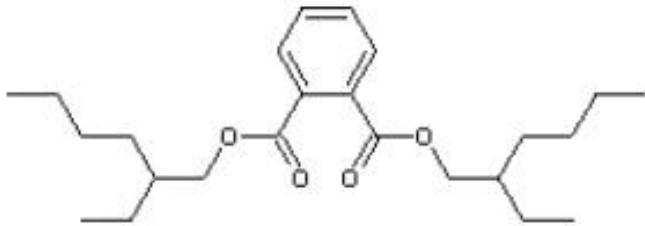
- Son materiales que se incorporan al plástico con una DOBLE FINALIDAD:
 - FACILITAR EL PROCESADO.
 - APORTAR FLEXIBILIDAD AL PLÁSTICO TRANSFORMADO.
- Deben ser COMPATIBLES con el POLÍMERO base.
- Presentan muchos GRUPOS POLARES y son INCOLOROS e INODOROS.
- La presencia de GRUPOS POLARES permite el establecimiento de INTERACCIONES con la RESINA POLIMÉRICA.
- Debe presentar un PESO MOLECULAR INTERMEDIO para evitar problemas de MIGRACIÓN.
- Deben presentar una VISCOSIDAD adecuada para poder ser procesados mediante procesos convencionales.

PLASTIFICANTES Y TRANSICIONES TERMICAS

MATERIALES PARA PLASTIFICANTES.

- Tradicionalmente se han empleado los FTALATOS.

DEHP (ftalato de di-(2-etil hexilo))



- En los últimos años, debido a los posibles problemas de MIGRACIÓN, se están substituyendo por otros COMPUESTOS de BAJA TOXICIDAD y BAJA MIGRACIÓN.

CARBOXILATOS

SEBACATOS

POLIMÉRICOS

ÁCEITES VEGETALES EPOXIDADOS (EVO)

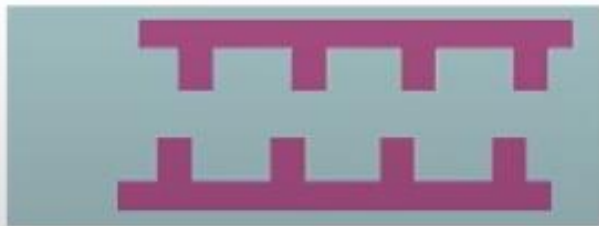
PLASTIFICANTES Y TRANSICIONES TERMICAS

EFFECTOS DE LA PLASTIFICACIÓN

- La **ABSORCIÓN** de moléculas de **PLASTIFICANTE** por parte de la **RESINA** da lugar a una total **INTERACCIÓN** entre ambos componentes de la formulación.
- Esta **INTERACCIÓN INTENSA** permite que el **PLASTIFICANTE** se interponga entre las **CADENAS POLIMÉRICAS** ejerciendo una función de **LUBRICACIÓN INTERNA** y ello da lugar a una **REDUCCIÓN DE LA Tg**.



MATERIAL SIN PLASTIFICAR



MATERIAL PLASTIFICADO



PLASTIFICANTES Y TRANSICIONES TERMICAS

- Los parámetros de SOLUBILIDAD deben ser similares.

Polímero	Símbolo	Parámetro de solubilidad, δ (H)
Politetrafluoretileno	PTFE	6,2
Poliétileno	PE	8,0
Poliestireno	PS	9,0
Polimetil metacrilato	PMMA	9,3
Policloruro de vinilo	PVC	9,7
Poliacrilonitrilo	PAN	12,7
Poliamida 66	PA66	13,7

Plastificante	Parámetro de solubilidad, δ (H)
Aceites de parafina	7,5
Ftalato de dioctilo	7,9
Ftalato de dibutoxietilo	8,0
Fosfato de tricresilo	8,4
Sebacato de dioctilo	8,6
Fosfato de trifenilo	8,6
Bifenilo clorado	8,8
Ftalato de dihexilo	8,9
Terfenilo hidrogenado	9,0
Sebacato de dibutilo	9,2
Ftalato de dipropilo	9,7
Ftalato de dietilo	10,0
Ftalato de dimetilo	10,7
Glicerol	16,5

PLASTIFICANTES Y TRANSICIONES TERMICAS

- Los parámetros de SOLUBILIDAD deben ser similares.

Polímero	Símbolo	Parámetro de solubilidad, δ (H)	Plastificante	Parámetro de solubilidad, δ (H)
Politetrafluoretileno	PTFE	6,2	Aceites de parafina	7,5
Poliétileno	PE	8,0	Ftalato de dioctilo	7,9
Poliestireno	PS	9,0	Ftalato de dibutoxietilo	8,0
Polimetil metacrilato	PMMA	9,3	Fosfato de tricresilo	8,4
Policloruro de vinilo	PVC	9,7	Sebacato de dioctilo	8,6
Poliacrilonitrilo	PAN	12,7	Fosfato de trifenilo	8,6
Poliamida 66	PA66	13,7	Bifenilo clorado	8,8
			Ftalato de dihexilo	8,9
			Terfenilo hidrogenado	9,0
			Sebacato de dibutilo	9,2
			Ftalato de dipropilo	9,7
			Ftalato de dietilo	10,0
			Ftalato de dimetilo	10,7
			Glicerol	16,5

EFEECTO DEL PLASTIFICANTE EN LA TG DE POLIMEROS

PLASTIFICANTE: MOLECULA PEQUEÑA



SE METE ENTRE CADENAS AUMENTANDO EL VOLUMEN LIBRE



MENOR TG

EN OCACIONES SE GENERAN DOS FASES, UNA RICA EN
PLASTIFICANTE Y OTRA NO

Problema 11

Explique lo siguiente

- a. Sumergiendo en nitrógeno líquido, una cinta adhesiva pierde su pegajosidad.
- b. Una bola de goma hueca cuando se enfría en nitrógeno líquido y se lanza contra la pared se rompe en pedazos.
- c. Una campana de cena revestida con pintura de látex y mantenida en un congelador hace más ruido que la recubierta mantenida a temperatura ambiente.
- d. El moldeo o extrusión de plásticos demasiado cerca de la T_g puede dar como resultado un endurecimiento del material.
- e. La T_g de un polímero semicristalino es a menudo más alta que el mismo polímero en un estado completamente amorfo.
- f. Las camisas de nylon se lavan y se cuelgan para secarse, las arrugas se enderezan por sí mismas.
- g. El pegamento de los sobres, que está recubierto con adhesivo en base a PVA, debe ser humedecido con agua (o saliva) antes de aplicar.

Problema 11

Sumergiendo en nitrógeno líquido, una cinta adhesiva pierde su pegajosidad.

A temperaturas más bajas, los polímeros adhesivos se vuelven más duros y más rígidos, lo que reduce la elasticidad global de la cinta y comienza a reaccionar como el vidrio. La **menor elasticidad** hace que sea más difícil que los adhesivos estén **en contacto** con la superficie y disminuye su capacidad de pegar. El soporte de los adhesivos puede plastificarse para reducir su temperatura de transición vítrea y conservar su flexibilidad.



Problema 11

Una bola de goma hueca cuando se enfría en nitrógeno líquido y se lanza contra la pared se rompe en pedazos.

A temperaturas tan bajas, la goma se encuentra en el estado vítreo. En este estado es rígida y frágil, por lo que al impactar se rompe como si fuese un vidrio.



Problema 11

Una campana de cena revestida con pintura de látex y mantenida en un congelador hace más ruido que la recubierta mantenida a temperatura ambiente.

La campana fría tiene su capa de látex menos elástica que la que esta a temperatura ambiente. Es decir no puede deformarse y por ende vibrara mas.



Problema 11

El moldeo o extrusión de plásticos demasiado cerca de la T_g puede dar como resultado un endurecimiento del material.

Cerca de la T_g es muy facil pasarse a estar debajo, y eso generaria zonas del polimero rigidas y zonas blandas.

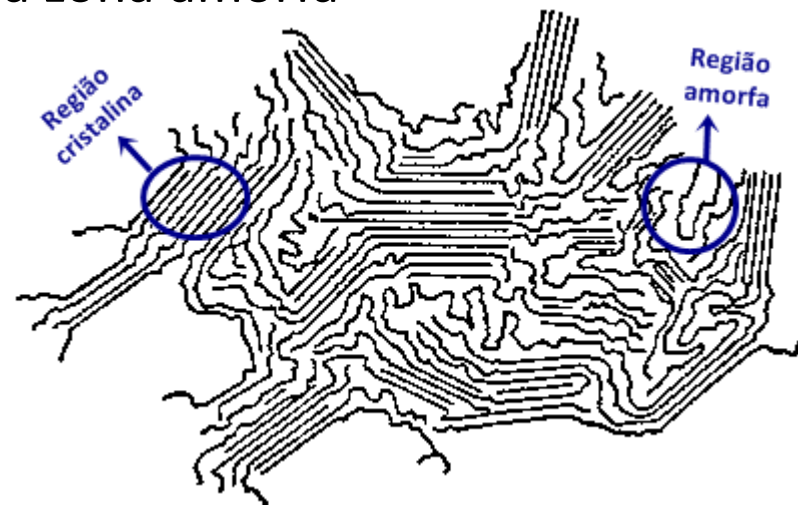
Es necesario estar muy por encima de la T_g para estar seguro de la homogeneidad en el estado del polimero.



Problema 11

La Tg de un polímero semicristalino es a menudo más alta que el mismo polímero en un estado completamente amorfo.

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



Problema 11

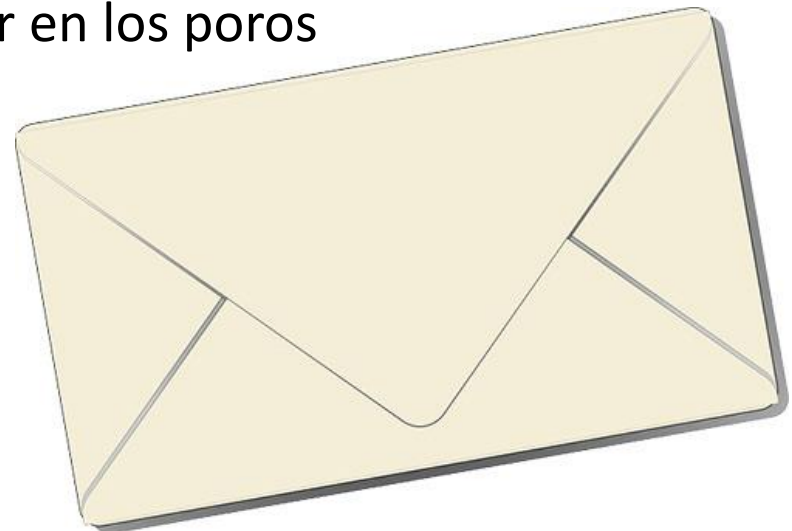
Las camisas de nylon se lavan y se cuelgan para secarse, las arrugas se enderezan por sí mismas.

El calor y el agua causan arrugas. El calor rompe los enlaces que contienen polímeros en su lugar dentro de las fibras de un tejido. Cuando se rompen los enlaces, las cadenas son menos rígidas una con respecto a la otra, de modo que pueden desplazarse hacia nuevas posiciones. A medida que se enfría el tejido, se forman nuevos enlaces, bloqueando las fibras en una nueva forma. El nylon, es un material muy elástico. Con fuertes interacciones entre fibras. Las arrugas directamente no se generan!

Problema 11

El pegamento de los sobres, que está recubierto con adhesivo en base a PVA, debe ser humedecido con agua (o saliva) antes de aplicar.

Al humedecer el polimero este absorbe agua. El agua actua como un plastificacte bajando la Tg y volviendolo mas flexible, lo que le da la posibilidad de penetrar en los poros del papel



VEAMOS CASOS DE LA LITERATURA

Supertoughened Polylactide Binary Blend with High Heat Deflection Temperature Achieved by Thermal Annealing above the Glass Transition Temperature

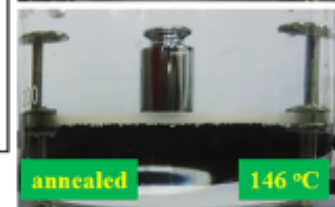
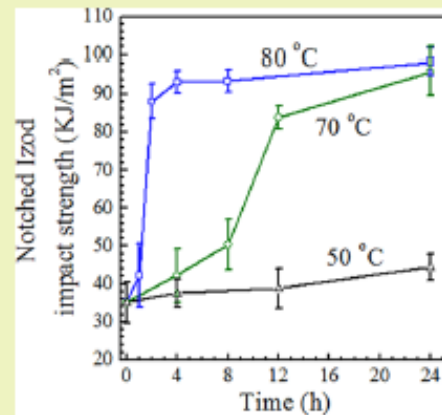
Liang Deng, Cui Xu, Xuehui Wang, and Zhigang Wang*^{ORCID}

CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, No. 96 Jinzhai Road, Hefei, Anhui 230026, People's Republic of China

S Supporting Information

ABSTRACT: Through thermal annealing above the glass transition temperature, a supertoughened binary blend with the highest notched Izod impact strength of 98 KJ/m² was achieved, which was about 52 times of that of neat polylactide (PLA; 1.9 KJ/m²). The binary blend was composed of biocompatible and biodegradable PLA and ethylene–acrylic ester–glycidyl methacrylate terpolymer (EGMA) elastomer at the composition of 80/20 PLA/EGMA. For one toughened binary blend with the notched Izod impact strength of 94 KJ/m², its tensile elongation at break was kept above 120%. Moreover, this supertoughened binary blend also displayed a much higher heat deflection temperature for application.

Thermal annealing induced crystallization of the PLA matrix in the blend, and a linear correlation between the notched Izod impact strength and crystallinity was revealed. The possible toughening mechanism for the PLA/EGMA 80/20 blend with thermal annealing was analyzed from the viewpoint of negative pressure effects, as imposed on EGMA elastomeric particles during the quench process and thermal annealing thereafter. Decreases of the glass transition temperatures for the EGMA elastomeric particles in the blend were observed for both the quench and thermal annealing processes, which originated from asymmetric thermal shrinkages between the EGMA elastomeric phase and PLA matrix phase.



VEAMOS CASOS DE LA LITERATURA

Supertoughened Polylactide Binary Blend with High Heat Deflection Temperature Achieved by Thermal Annealing above the Glass Transition Temperature

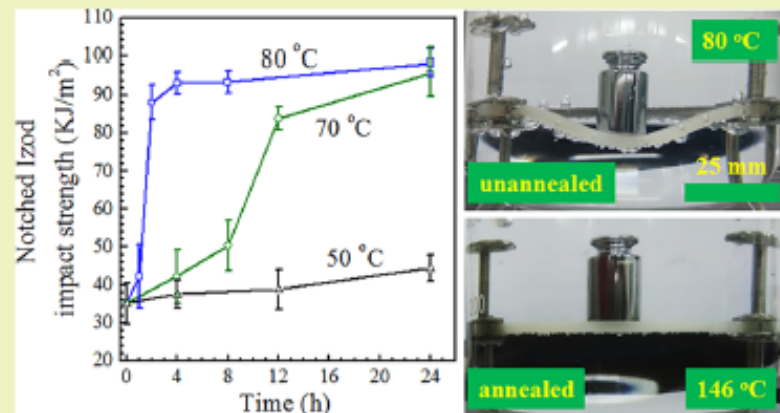
Liang Deng, Cui Xu, Xuehui Wang, and Zhigang Wang*^{1B}

CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, No. 96 Jinzhai Road, Hefei, Anhui 230026, People's Republic of China

S Supporting Information

ABSTRACT: Through thermal annealing above the glass transition temperature, a supertoughened binary blend with the highest notched Izod impact strength of 98 KJ/m² was achieved, which was about 52 times of that of neat polylactide (PLA; 1.9 KJ/m²). The binary blend was composed of biocompatible and biodegradable PLA and ethylene–acrylic ester–glycidyl methacrylate terpolymer (EGMA) elastomer at the composition of 80/20 PLA/EGMA. For one toughened binary blend with the notched Izod impact strength of 94 KJ/m², its tensile elongation at break was kept above 120%. Moreover, this supertoughened binary blend also displayed a much higher heat deflection temperature for application.

Thermal annealing induced crystallization of the PLA matrix in the blend, and a linear correlation between the notched Izod impact strength and crystallinity was revealed. The possible toughening mechanism for the PLA/EGMA 80/20 blend with thermal annealing was analyzed from the viewpoint of negative pressure effects, as imposed on EGMA elastomeric particles during the quench process and thermal annealing thereafter. Decreases of the glass transition temperatures for the EGMA elastomeric particles in the blend were observed for both the quench and thermal annealing processes, which originated from asymmetric thermal shrinkages between the EGMA elastomeric phase and PLA matrix phase.

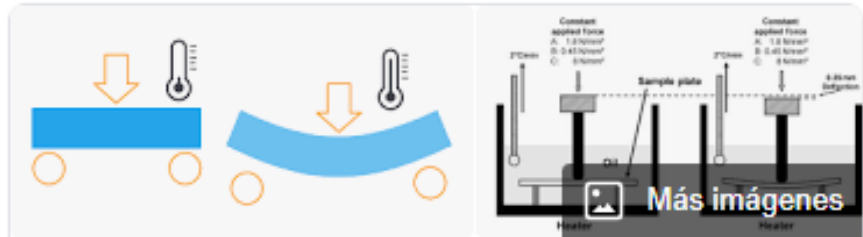


VEAMOS CASOS DE LA LITERATURA

Supertoughened Polylactide Binary Blend with High Heat Deflection Temperature Achieved by Thermal Annealing above the Glass Transition Temperature

Liang Deng, Cui Xu, Xuehui Wang, and Zhi

Google Translate



temperatura de deflexión
térmica (Heat deflection

Annealing (metallurgy)

From Wikipedia, the free encyclopedia

For other uses, see *Annealing (disambiguation)*.



This article **needs additional citations for verification**. Please help improve this article by adding citations to reliable sources. Unsourced material may be challenged and removed.

Find sources: "Annealing" metallurgy – news · newspapers · books · scholar · JSTOR (June 2012) *(Learn how and when to remove this template message)*

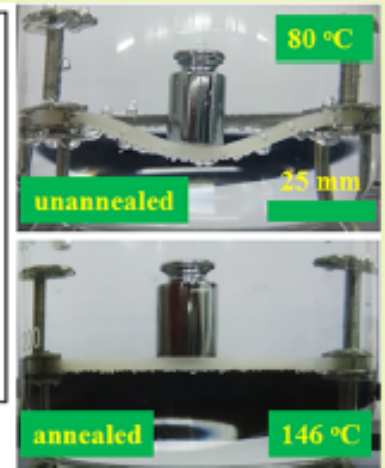
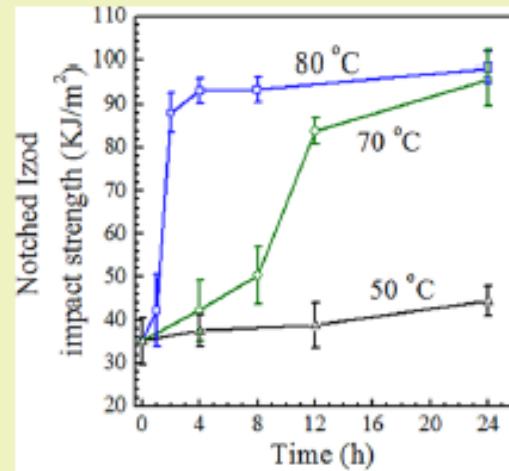
In **metallurgy** and **materials science**, **annealing** is a **heat treatment** that alters the physical and sometimes chemical properties of a material to increase its **ductility** and reduce its **hardness**, making it more workable. It involves heating a material above its **recrystallization** temperature, maintaining a suitable temperature for an appropriate amount of time and then cooling.

quench and thermal annealing processes, which originate the PLA phase and PLA matrix phase.

Comentarios

VEAMOS CASOS DE LA LITERATURA

ABSTRACT: Through thermal annealing above the glass transition temperature, a supertoughened binary blend with the highest notched Izod impact strength of 98 KJ/m² was achieved, which was about 52 times of that of neat polylactide (PLA; 1.9 KJ/m²). The binary blend was composed of biocompatible and biodegradable PLA and ethylene–acrylic ester–glycidyl methacrylate terpolymer (EGMA) elastomer at the composition of 80/20 PLA/EGMA. For one toughened binary blend with the notched Izod impact strength of 94 KJ/m², its tensile elongation at break was kept above 120%. Moreover, this supertoughened binary blend also displayed a much higher heat deflection temperature for application. Thermal annealing induced crystallization of the PLA matrix in the blend, and a linear correlation between the notched Izod impact strength and crystallinity was revealed. The possible toughening mechanism for the PLA/EGMA 80/20 blend with thermal annealing was analyzed from the viewpoint of negative pressure effects, as imposed on EGMA elastomeric particles during the quench process and thermal annealing thereafter. Decreases of the glass transition temperatures for the EGMA elastomeric particles in the blend were observed for both the quench and thermal annealing processes, which originated from asymmetric thermal shrinkages between the EGMA elastomeric phase and PLA matrix phase.



- Que polímero estudian?
- Que logran?
- Como?
- Que rol juega la Tg?

VEAMOS CASOS DE LA LITERATURA

GRUPO 1 (GRADO): Improved Glass Transition Temperature towards Thermal Stability via Thiols Solvent Additive versus DIO in Polymer Solar Cells

GRUPO 2 (OTROS): Glass transition temperature of cyclic polystyrene and the linear counterpart contamination effect

GRUPO 3 (LPMC): Morphology and property changes in PLA/PHBV blends as function of blend composition

GRUPO 4 (CORDOBA): Structural, thermal and electrical properties of polyvinyl alcohol/poly(vinyl pyrrolidone)-sodium nitrate solid polymer blend electrolyte

GRUPO 5 (INTI): Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials

GRUPO 6 (ITPN): Enhancement of the optical response in a biodegradable polymer/azo-dye film by the addition of carbon nanotubes