

# MATERIALES COMPUESTOS NANO Y BIO MATERIALES

1er. CUATRIMESTRE 2022  
CATEDRA GOYANES

GUIA 2: Propiedades Térmicas  
(mezclas de polímeros y copolímeros)

# Mezclas de Polímeros

**Sólo unos pocos pares de polímeros se mezclan. La mayoría no.**

**Pero también existen pares de polímeros que a veces se mezclan y a veces no.**

**Las variables que uno puede controlar para hacer que se mezclen o no, son generalmente la temperatura y la composición.**

**Muchos pares de polímeros son únicamente miscibles cuando hay mucha mayor cantidad de un polímero que del otro.**

**Habrà un rango de composiciones para el cual los dos polímeros no se mezclarán.**

# Mezclas de Polímeros

**Sólo unos pocos pares de polímeros se mezclan. La mayoría no.**

**Pero también existen pares de polímeros que a veces se mezclan y a veces no.**

**Las variables que uno puede controlar para hacer que se mezclen o no, son generalmente la temperatura y la composición.**

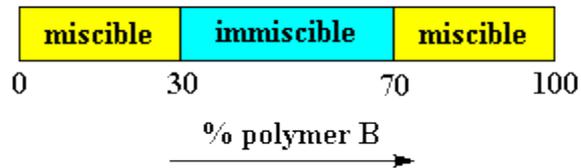
**Muchos pares de polímeros son únicamente miscibles cuando hay mucha mayor cantidad de un polímero que del otro.**

**Habrà un rango de composiciones para el cual los dos polímeros no se mezclarán.**

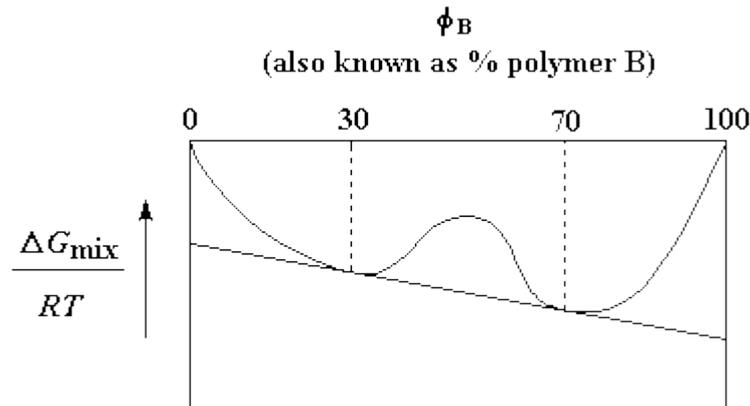
# Mezclas de Polímeros

Por ejemplo, supongamos que tenemos dos polímeros, el polímero A y el polímero B.

Supongamos también que ambos son miscibles cuando tenemos menos del 30% del polímero B, y que vuelven a ser miscibles cuando hay más del 70% del polímero B. Pero entre el 30 y el 70% de polímero B, la mezcla se separa en dos fases.



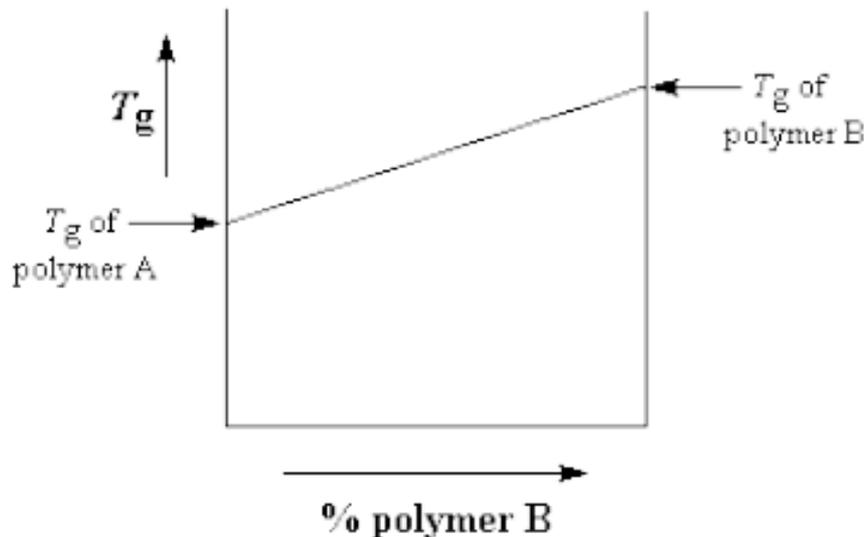
Curiosamente, una fase tendrá 30% de polímero B y la otra tendrá 70% de polímero B. Hay una razón para ésto. Si observamos la curva de energía libre versus composición, veremos que estas dos composiciones poseen menor energía que todas las demás.



# PROBLEMA 12

Si se tiene una mezcla de dos polímeros A y B, como puede calcularse la Tg de la mezcla? Como depende el comportamiento con la fuerza con la que se unen los polímeros entre sí comparado con cada uno por separado?

En general, una mezcla miscible de dos polímeros va a tener propiedades intermedias entre las de los dos polímeros por separado.



$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

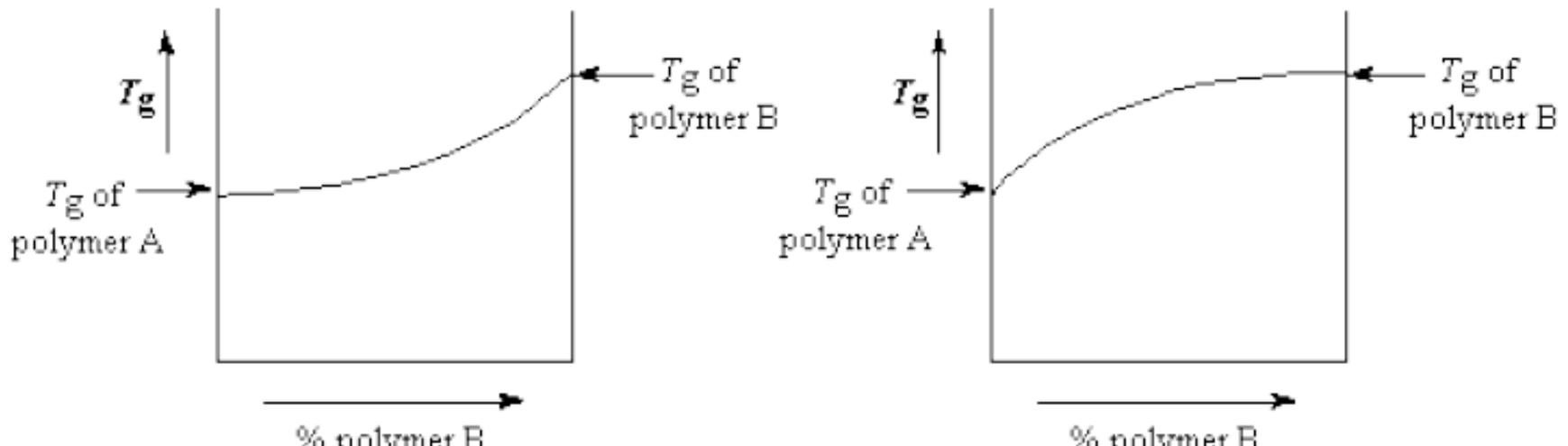
$w_1$  y  $w_2$

Son las fracciones en masa de ambos polímeros

# PROBLEMA 13

Si se tiene una mezcla de dos polímeros A y B, como puede calcularse la  $T_g$  de la mezcla? Como depende el comportamiento con la fuerza con la que se unen los polímeros entre sí comparado con cada uno por separado?

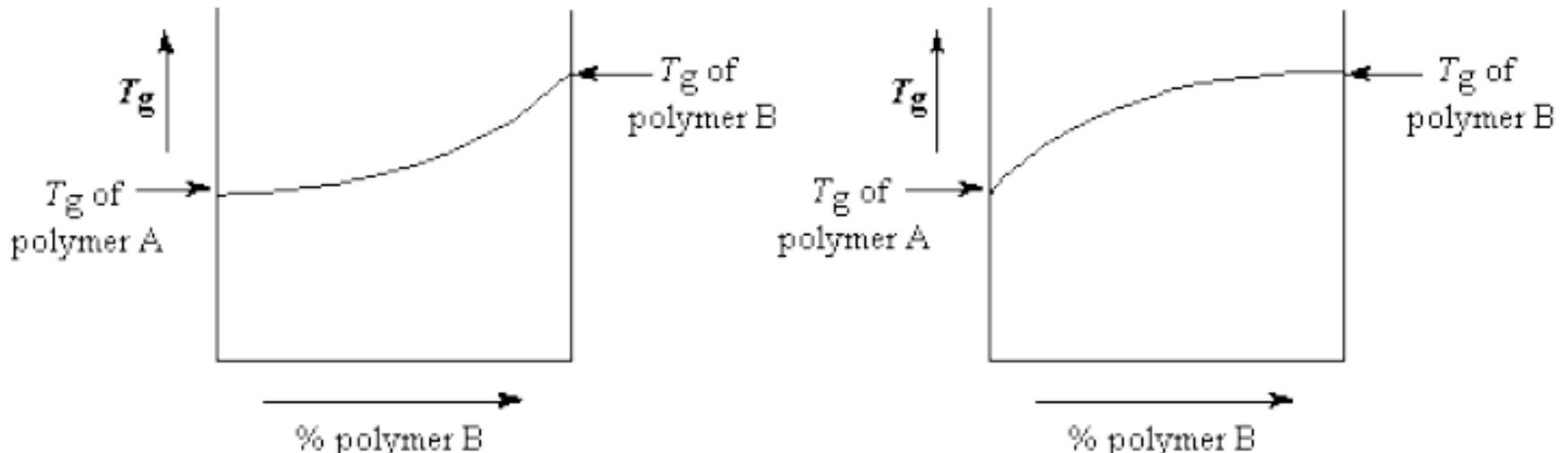
**El incremento es generalmente lineal, pero si los dos polímeros se unen más fuertemente entre sí que cada uno por separado, la  $T_g$  será mayor a la esperada, ya que las uniones fuertes disminuyen la movilidad de las cadenas. La curva tendrá la forma que usted ve en el gráfico de la derecha.**



# PROBLEMA 13

Si se tiene una mezcla de dos polímeros A y B, como puede calcularse la  $T_g$  de la mezcla? Como depende el comportamiento con la fuerza con la que se unen los polímeros entre sí comparado con cada uno por separado?

En la mayoría de los casos, los dos polímeros se unen menos fuertemente entre sí que cada uno por separado, por lo tanto las  $T_g$  de las mezclas son generalmente un poco menores a las esperadas. La curva de  $T_g$  tendrá la forma que usted ve en el gráfico de la izquierda.



# PROBLEMA 14

Si en lugar de una mezcla se tiene un polímero más un plastificante? Está bien hablar de la Tg del plastificante?

**PLASTIFICANTES:** Pequeñas moléculas que penetrará entre las cadenas poliméricas y las separará. Esto se conoce como aumento del volumen libre. Cuando esto ocurre, las cadenas pueden deslizarse entre sí con mayor facilidad. Y al deslizarse con mayor facilidad, podrán moverse a temperaturas más bajas de lo que lo harían sin el plastificante

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

polimero

plastificante

Se habla de una Tg equivalente del plastificante, pero OJO los plastificantes son pequeñas moléculas que no transicionan!

# PROBLEMA 15

La temperatura de transición vítrea [ $T_g$  (K)] de un copolímero al azar viene dada, en buena aproximación, por la siguiente expresión (Ecuación de Fox):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

donde:  $w_1$ ,  $w_2$  = Fracciones en peso de los comonomeros, y  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  = Temperaturas de transición vítrea de los correspondientes homopolímeros (K).

Calcular la temperatura de transición vítrea de un copolímero al azar poli(estireno-butadieno), que tiene un peso molecular medio másico de 350000 g/mol y un grado de polimerización medio másico de 5000. Las temperaturas de transición vítrea del poliestireno y del polibutadieno son 100 °C y -100 °C, respectivamente.  $M_{\text{BUTADIENO}} = 54$  ,  $M_{\text{ESTIRENO}} = 104$ .

# PROBLEMA 15

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Copolímero al azar poli(estireno-butadieno),  $M_{\text{BUTADIENO}}=54$ ,  $M_{\text{ESTIRENO}}=104$

GRADO DE  
POLIMERIZACION →

$$\overline{GP}_w = \frac{\overline{M}_w}{m} \quad \overline{M}_w = 350000 \text{ g/mol} \quad \overline{m} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{GP}_w} = \frac{350000}{5000} = 70$$

$$\overline{GP}_w = 5000$$

MASA MEDIA DE  
UN MONOMERO

$$\overline{m} = f_1 m_1 + f_2 m_2, \quad 54f_1 + 104f_2 = 70$$

$$f_1 + f_2 = 1$$

$$f_1 \approx 0.68 \quad (\text{Butadieno})$$

$$f_2 \approx 0.32 \quad (\text{Estireno})$$

FRACCION DE CADA POLIMERO

# PROBLEMA 15

$$\begin{array}{l} T_{g1} = 173.15 \quad (\text{Butadieno}) \\ T_{g2} = 373.15 \quad (\text{Estireno}) \end{array} \rightarrow \text{EN KELVIN}$$

$$\begin{array}{l} f_1 \approx 0.68 \quad (\text{Butadieno}) \\ f_2 \approx 0.32 \quad (\text{Estireno}) \end{array}$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad T_g = \frac{T_{g1}T_{g2}}{w_1T_{g2} + w_2T_{g1}}$$

$$T_g = \frac{T_{g1}T_{g2}}{w_1T_{g2} + w_2T_{g1}} = \frac{173.15 \times 373.15}{0.68 \times 373.15 + 0.32 \times 173.15} = 209 \text{ K}; \quad T = -64.15 \text{ }^\circ\text{C}$$

# PROBLEMA 16

En los copolímeros al azar, la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , se sitúa en un valor intermedio de la  $T_g$  de los dos polímeros puros, variando según las fracciones en peso ( $w_1$ ,  $w_2$ ) presentes (ecuación de Fox). Calcular la mezcla de monómeros requerida para un obtener SBR (Caucho Estireno Butadieno) con una  $T_g = -30\text{ °C}$ .  $T_g$  del polibutadieno =  $-135\text{ °C}$ ,  $T_g$  del poliestireno =  $100\text{ °C}$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

1=POLIBUTADIENO  
2=POLIESTIRENO

$$T_g = 243\text{ K}$$

$$T_{g1} = 138\text{ K}$$

$$T_{g2} = 373\text{ K}$$

$$\frac{1}{243} = \frac{w_1}{138} + \frac{w_2}{373}$$

$$w_1 + w_2 = 1$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones se encuentra:

$$w_1 = 0.3142 \quad (=31.42\%)$$

$$w_2 = 0.6858 \quad (=68.58\%)$$