

5) CAMBIOS de ESTADO, TRANSICIÓN VÍTREA y CRISTALIZACIÓN

Pesos moleculares: propiedades del sólido y del fundido

Muchas propiedades mecánicas del sólido como la resistencia tensil y el módulo elástico aumentan con M , pero hasta alcanzar una meseta cuyo valor depende de la masa molar media entre puntos de enredamiento (M_e).

$$P = P_{\infty} - \frac{k}{M}$$

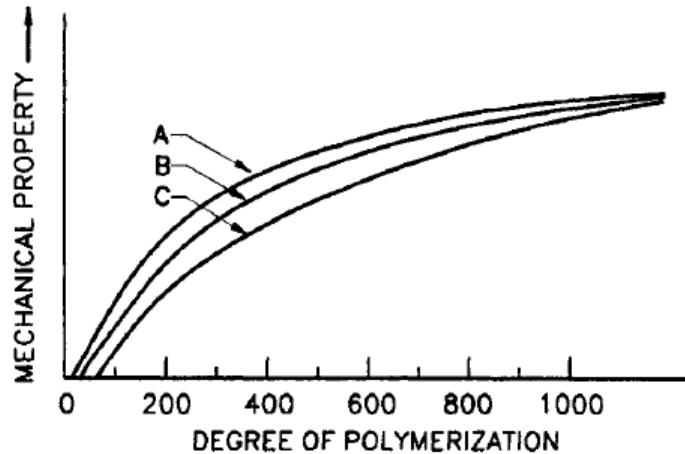
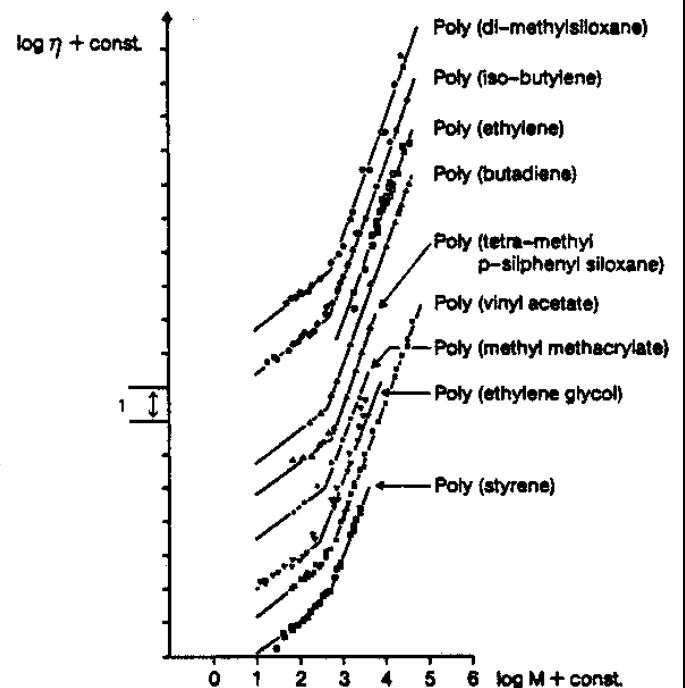


Fig. 1-1. Relation between strength of polymeric articles and degree of polymerization. A, aliphatic polyamides (e.g., 1-6); B, aromatic polyesters (e.g., 1-5); C, olefin polymers (e.g., 1-3).

En cambio, la viscosidad del fundido η_0 aumenta exponencialmente con M :

Bajos polímeros: $\eta_0 \propto \bar{M}_w$

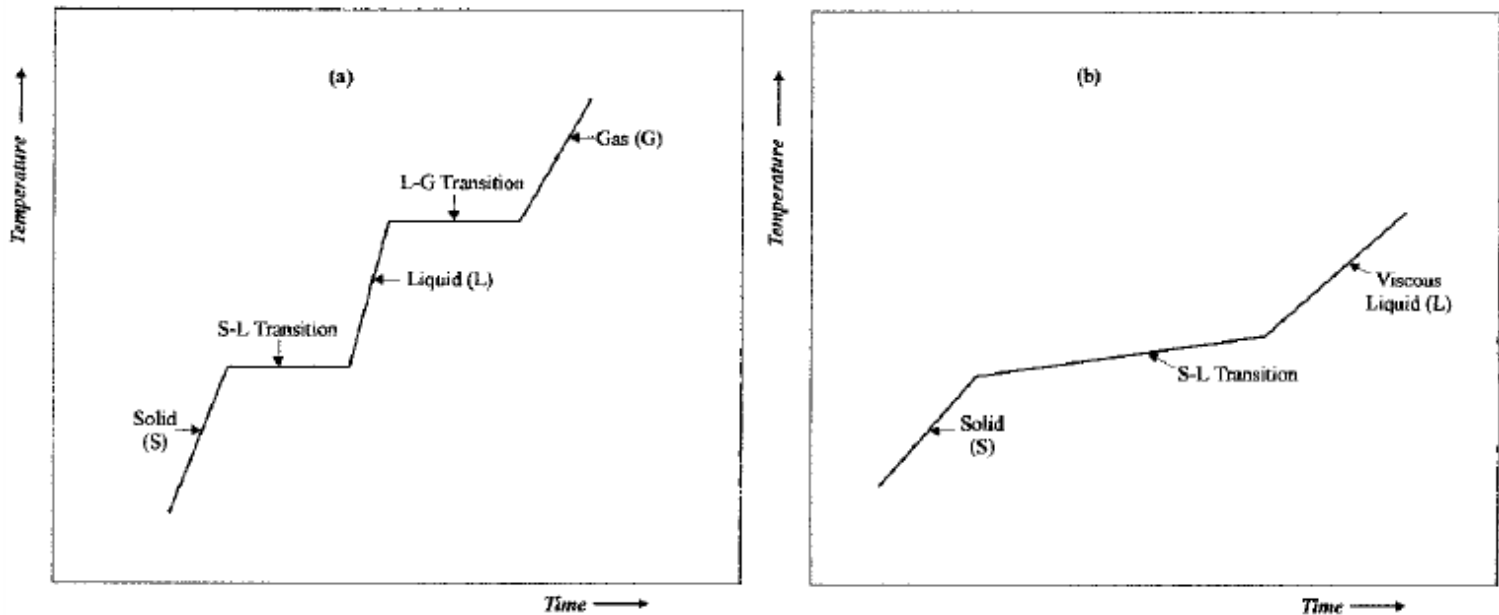
Altos polímeros: $\eta_0 \propto \bar{M}_w^{3,4}$



Por lo antedicho, los pesos moleculares medios de los termoplásticos más comunes exhiben alrededor de los 100000 g/mol (una solución de compromiso entre buenas propiedades mecánicas del sólido y baja viscosidad del fundido).

Cambios de Estado

Respuestas temporales ante aportes continuos de calor a: (a) sustancias de baja masa molar; y b) polímeros



Los polímeros no pueden volatilizarse al estado gaseoso porque se degradan antes.

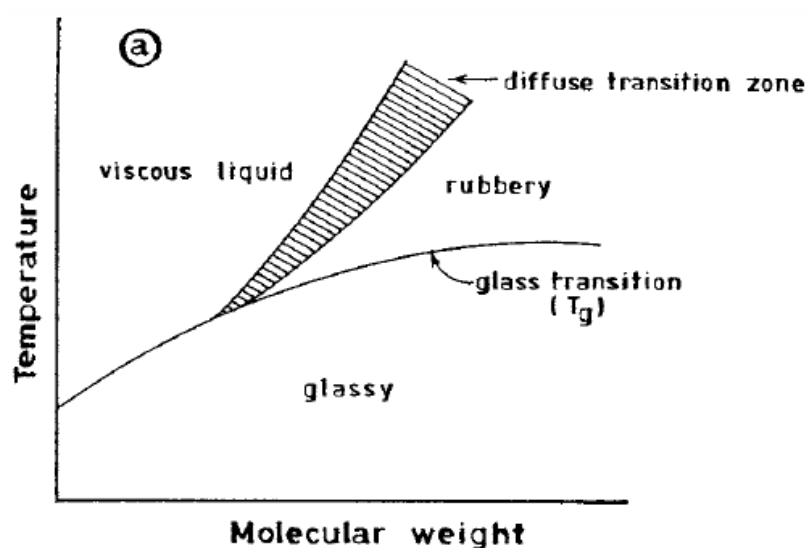
Debido al entrecruzamiento o enredamiento de cadenas, los polímeros son generalmente sólidos a temperatura ambiente, pero se ablandan a mayores temperaturas. Además, si no están entrecruzados, pueden incluso fluir como líquidos viscosos a altas temperaturas.

- Los polímeros amorfos (homogéneos) se ablandan rápidamente en un rango de T de aproximadamente 20 °C. Y la Temperatura de Transición Vítrea o Tg es un valor intermedio representativo de dicho rango.
- Los polímeros semi-cristalinos poseen una segunda T de ablandamiento: la Tm o Temperatura de Fusión de los cristales.

Excepción: si la Tg es muy alta, entonces puede ocurrir que el material se degrade antes de ablandarse.

Estados, T_g , T_m y Masas Molares

a) Polímeros Amorfos



Las gomas (amorphas y sin vulcanizar), pueden considerarse como el estado líquido de los polímeros (no fluyen por los entreveramientos).

- Ejs: PS atáctico (un plástico) y Caucho natural (una goma):

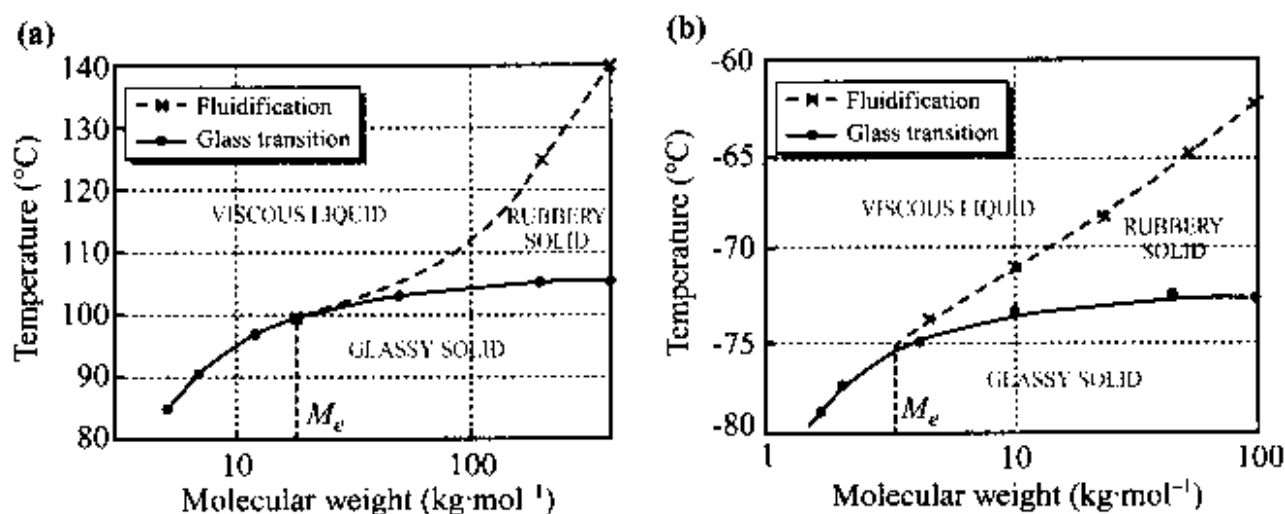
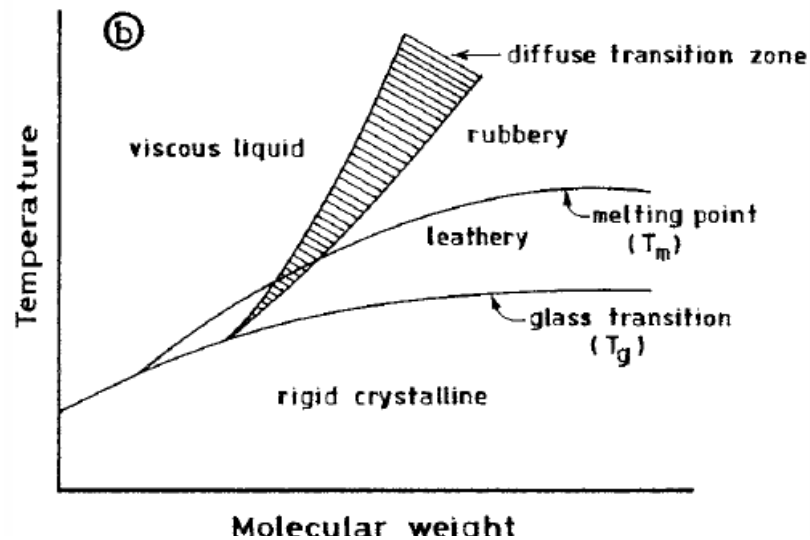


Figure 1.3. State diagram of un-cross-linked amorphous polymers: **(a)** atactic PS; **(b)** *cis*-1,4-polyisoprene.

M_e : masa molar media entre puntos de entreveramiento

b) Polímeros Semicristalinos



- Ej.: *iso*-PP:

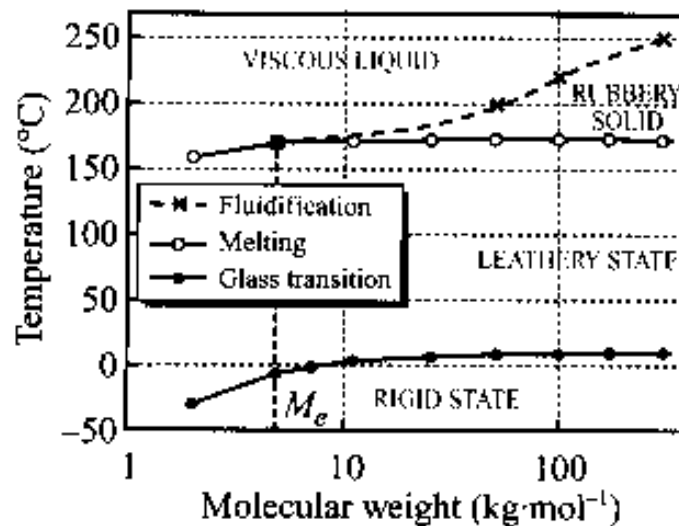


Figure 1.5. State diagram of isotactic PP.

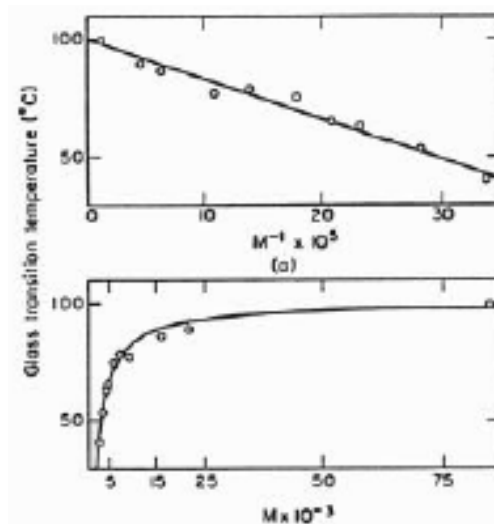
Variación de T_g con $\bar{M}_n$

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k}{\bar{M}_n}$$

(Ec. de Flory-Fox)

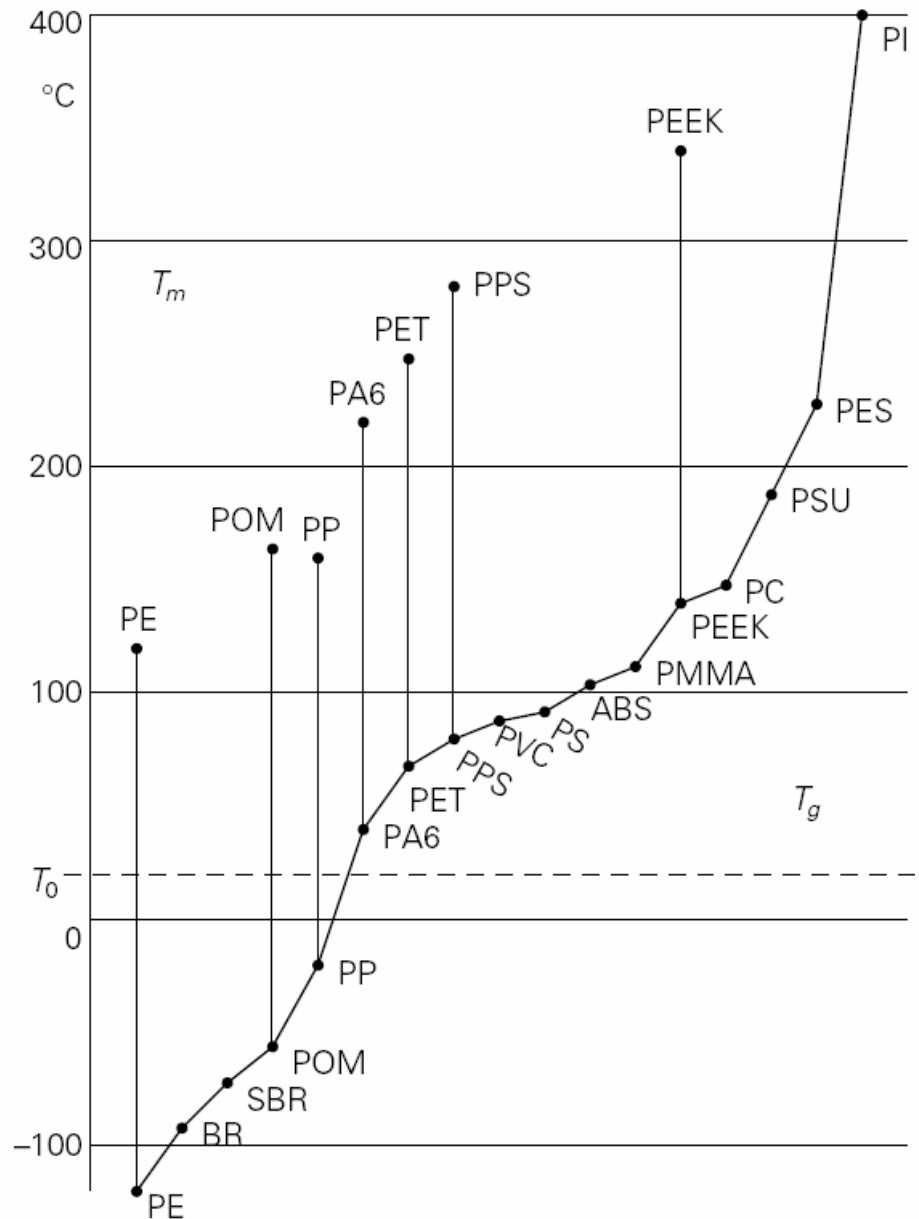
Para PS: $k = 210000$ con T_g en $^{\circ}\text{C}$ y $\bar{M}_n$ en g/mol.

Caso PS:



Valores de $T_{g\infty}$ (curva inferior) y T_m (puntos superiores) de polímeros sintéticos importantes de alta masa molar

PE: polietileno
 BR: polibutadieno
 SBR: caucho St-Bd
 POM: polióxido de Me
 PP: polipropileno
 PA6: poliamida (Nylon) 6
 PET: polietilen tereftalato
 PPS: polisulfuro de fenileno
 PVC: policloruro de vinilo
 PS: poliestireno
 ABS: copolímero de acrilonitrilo-Bd-St
 PMMA: polimetacrilato de metilo
 PEEK: poliéter-éter cetona
 PC: policarbonato
 PSU: polisulfona
 PES: poliéter sulfona
 PI: poliimida



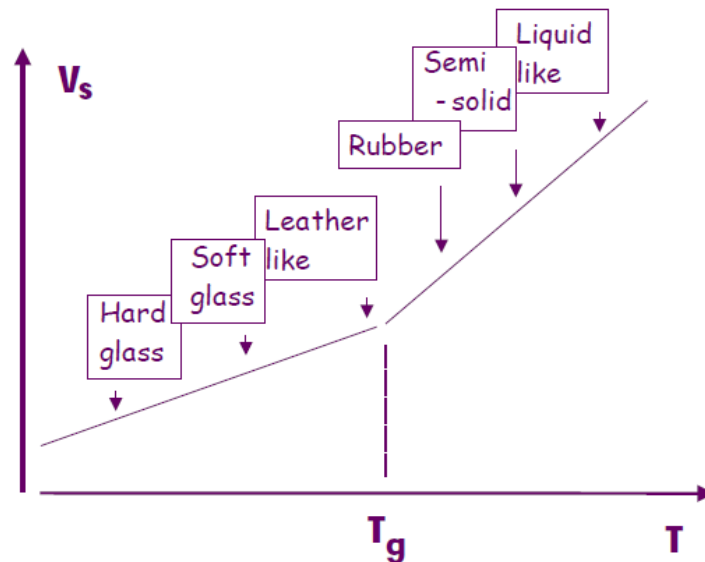
A temp. ambiente ($T_0 \cong 20$ °C):

- BR y SBR: gomas típicas
- PE y PP: termoplásticos semi-cristalinos cuerosos
- PVC, PS, ABS, PMMA: termoplásticos amorfos
- PA6, PET, PPS: termoplásticos semi-cristalinos con gran resistencia a la alta temperatura sin deformarse.
- PI: se degrada antes de ablandarse.

Volumen Específico y Cambios de Estado

- Polímero amorfo:

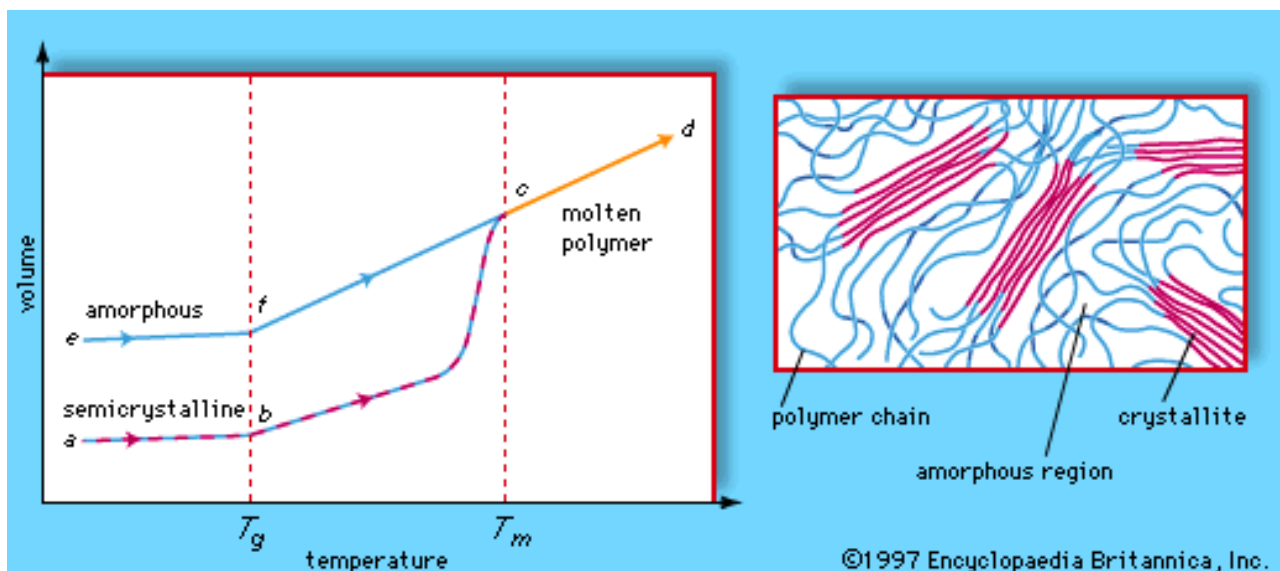
El incremento del volumen específico con T exhibe una transición vidrio-goma de segundo orden, que genera un salto escalón en el coeficiente de dilatación térmica a $T \cong T_g$.



- Polímero semicristalino calentando desde $T < T_g$:

Exhibe 2 transiciones (curva punteada):

- o T_g menos ostensible, y
- o T_m con gran incremento del volumen.



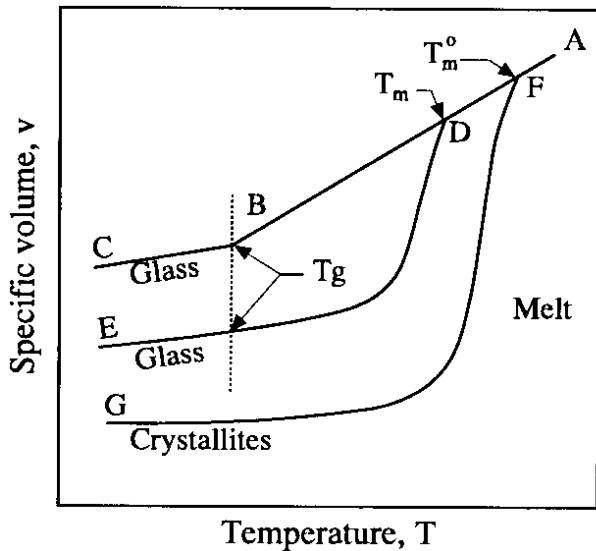


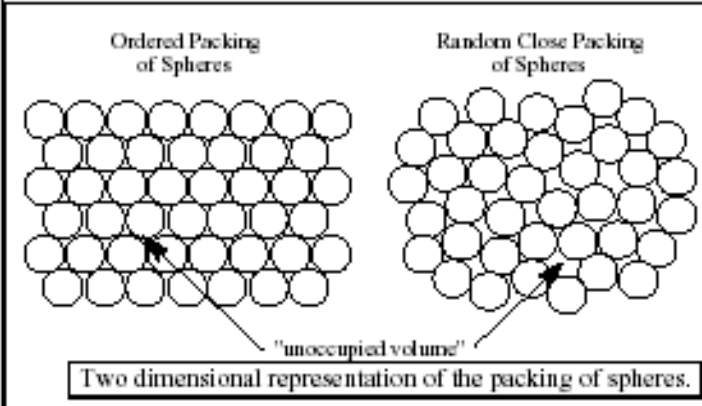
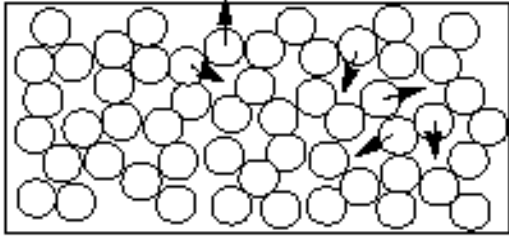
Figure 2.19 Schematic representation of the changes of specific volume of a polymer with temperature for (a) a completely amorphous sample (A–B–C), (b) a semicrystalline sample (A–D–E), and (c) a perfectly crystalline material (A–F–G).

In ironing, a fabric is heated through the glass-rubber transition so that the polymer chains become mobile. The heating is commonly done to a temperature of 180–220 °Celsius, depending on the fabric. Ironing works by loosening the bonds between the long-chain [polymer molecules](#) in the fibers of the material. While the molecules are hot, the fibers are straightened by the weight of the iron, and they hold their new shape as they cool. Some fabrics, such as cotton, require the addition of water to loosen the intermolecular bonds. Many [modern fabrics](#) (developed in or after the mid-twentieth century) are advertised as needing little or no ironing. [Permanent press](#) clothing was developed to reduce the ironing necessary by combining wrinkle-resistant [polyester](#) with [cotton](#).

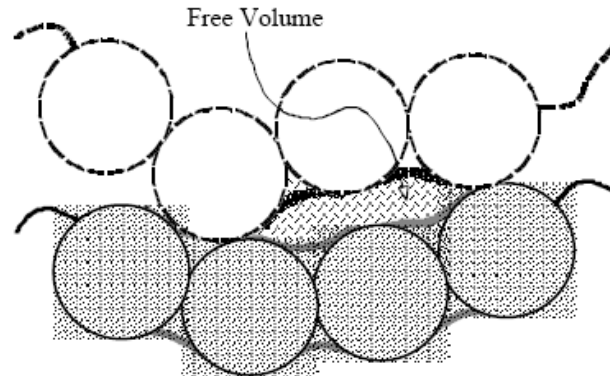


Concepto de Volumen Libre

Supongamos primero un material de moléculas pequeñas y esféricas.

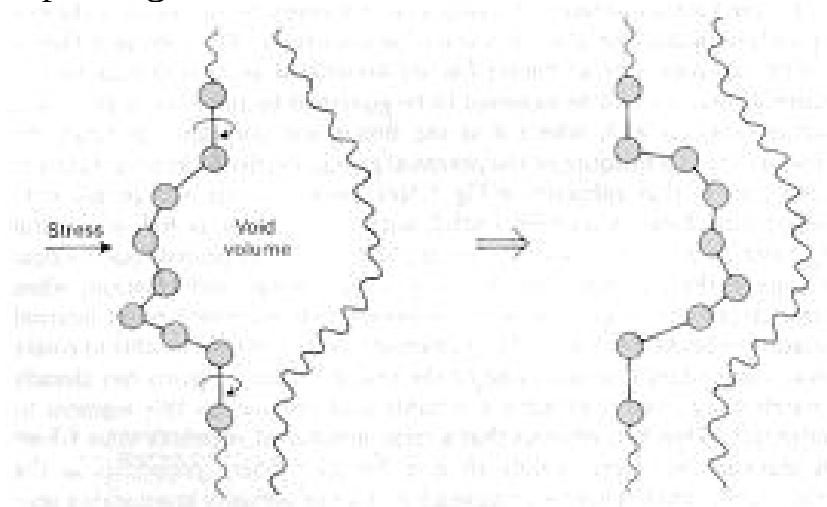
En sistemas cristalinos ordenados, existe un “volumen no ocupado” mínimo que aumenta con T.	En materiales amorfos a $T < T_g$, el volumen no ocupado es algo mayor, pero las moléculas sólo pueden oscilar alrededor de puntos fijos.	En materiales amorfos a $T > T_g$, el volumen libre que aparece por encima del no ocupado permite que eventualmente el material comience a fluir.
 Ordered Packing of Spheres Random Close Packing of Spheres Two dimensional representation of the packing of spheres.  For polymers, motion of chain segments, and not the entire polymer molecule, is important.		

En altos polímeros por encima de T_g , las moléculas no pueden trasladarse solidariamente como una unidad debido a las cadenas flexibles, las atracciones intermoleculares y los entrecruzamientos, y la posibilidad de que una molécula fluya es nula. Sin embargo, sí son posibles movimientos de varios átomos o unidades repetitivas hacia los cambiantes volúmenes libres.



Valor típico de la fracción volumétrica de volumen libre para un termoplástico amorfo a $T = T_g$: 2,3%.

Fox y Flory sugirieron que la T_g corresponde a la temperatura por encima de la cual el volumen libre intermolecular es lo suficientemente grande como para permitir rotaciones de grandes trozos de la molécula polimérica alrededor de simples ligaduras.



T_g : temperatura por debajo de la cual se hacen imposibles las grandes rotaciones segmentales laterales, permaneciendo sólo las vibraciones de los átomos individuales alrededor de puntos esencialmente fijos.

En cambio, a $T > T_g$ el material se expande más rápidamente, aumenta el rápido el “volumen libre” y son posibles las rotaciones de grandes segmentos de cadena en los huecos del material.

Velocidad de Enfriamiento y determinación de la T_g

- Círculos negros (partidos): volumen específico V (cm^3/g) en experimentos de duración 0,02 h (100 h).
- Círculos blancos: coef. de expansión térmica α ($= dV/dT$) con 0,02 h.

Se observa un efecto cinético, que denota una transición termodinámica especial, sin saltos en el volumen libre.

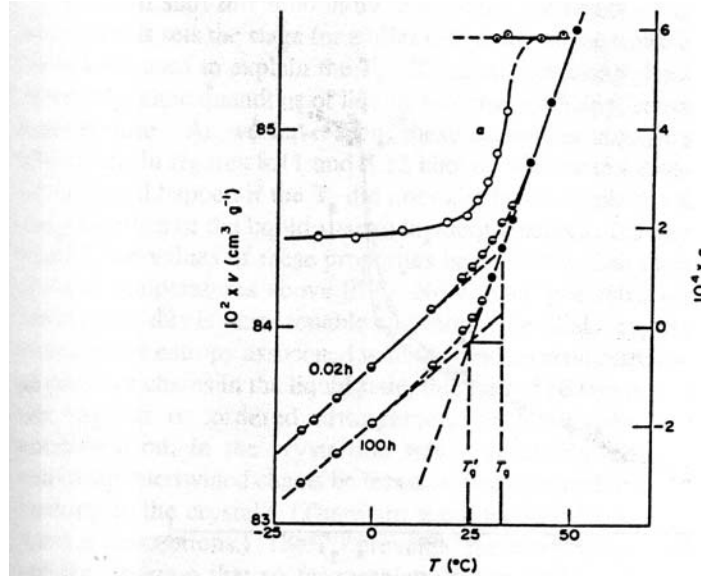


Figure 8.11 Plots of specific volume and the coefficient of thermal expansion vs. temperature for poly(vinyl acetate). The specific volume plots show the effect of cooling rate on the measured T_g . Reproduced with permission from A. J. Kovacs, J. Polym. Sci., 30, 131 (1958).

El Volumen Libre y T_m

La fusión de cristales es una transición termodinámica de primer orden, con gran aumento del volumen libre.

Efecto de M sobre T_m en n -hidrocarburos

- Volumen vs. T para 2 n -hidrocarburos puros de baja M ($\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ y $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$)

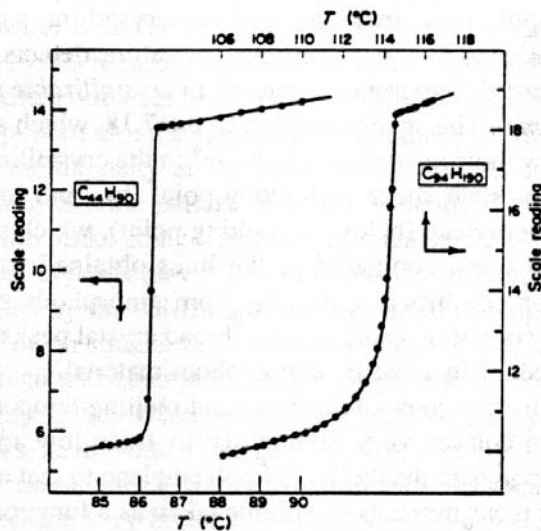


Figure 7.19 Volume as a function of temperature for the n -hydrocarbons $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ and $\text{C}_{94}\text{H}_{190}$. Reproduced with permission from L. Mandelkern, Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, Chapter 11, 1989.

T_m aumenta unos 28 $^{\circ}\text{C}$, desde un valor muy preciso ($\approx 86,3^{\circ}\text{C}$) a otro algo más indefinido ($\approx 114^{\circ}\text{C}$). La mayor indefinición en el caso del $\text{C}_{44}\text{H}_{90}$ ocurre porque ya es imposible evitar las fases amorfas.

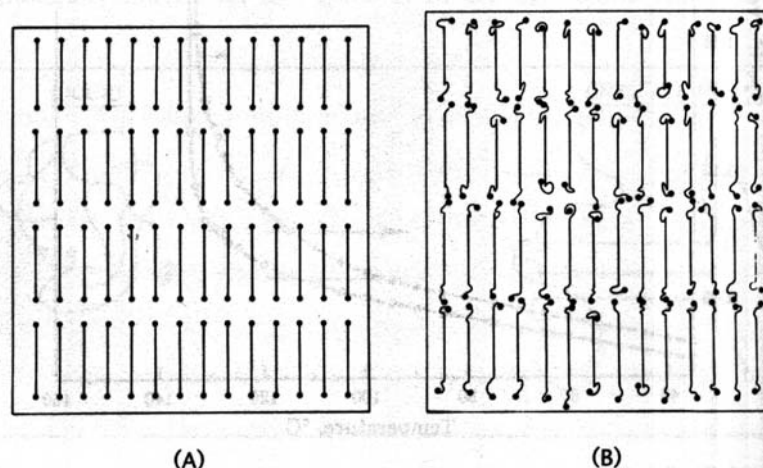


FIGURE 3. Schematic representation of crystallites of extended chain crystals. (A) *n*-Alkanes with paired end groups. (B) Polymer fractions with end sequences in disordered conformation.

- Volumen vs. T en 2 PE de igual M media pero distinta dispersidad.

Puntos negros:
PE de DMM
ancha.

Puntos blancos:
PE de DMM
más angosta
(obtenida por
fraccionamiento
del PE ancho).

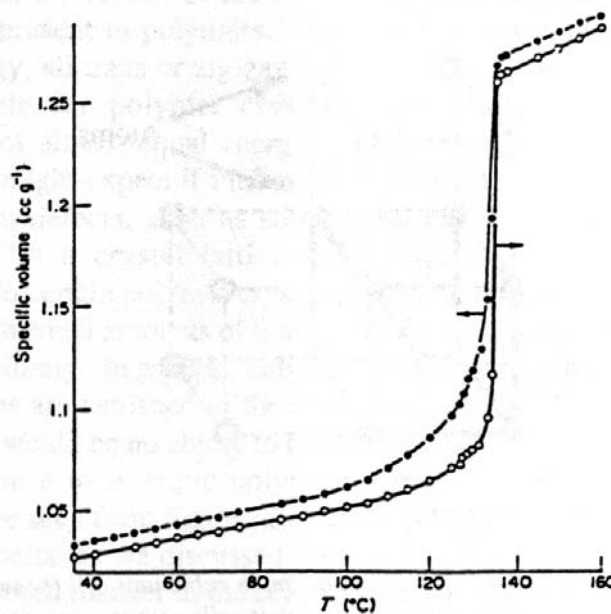


Figure 7.20 Specific volume-temperature relation for linear polyethylene samples. ●, unfractionated polymer; ○, fractionated. Reproduced with permission from R. Chiang and P. J. Flory, JACS, 83, 2857 (1961).

Nótese que: a) el aumento en T_m en el PE con respecto al $C_{44}H_{90}$ es muy moderado; y b) la muestra más angosta produce la transición más nítida.

M y Grado de Cristalinidad

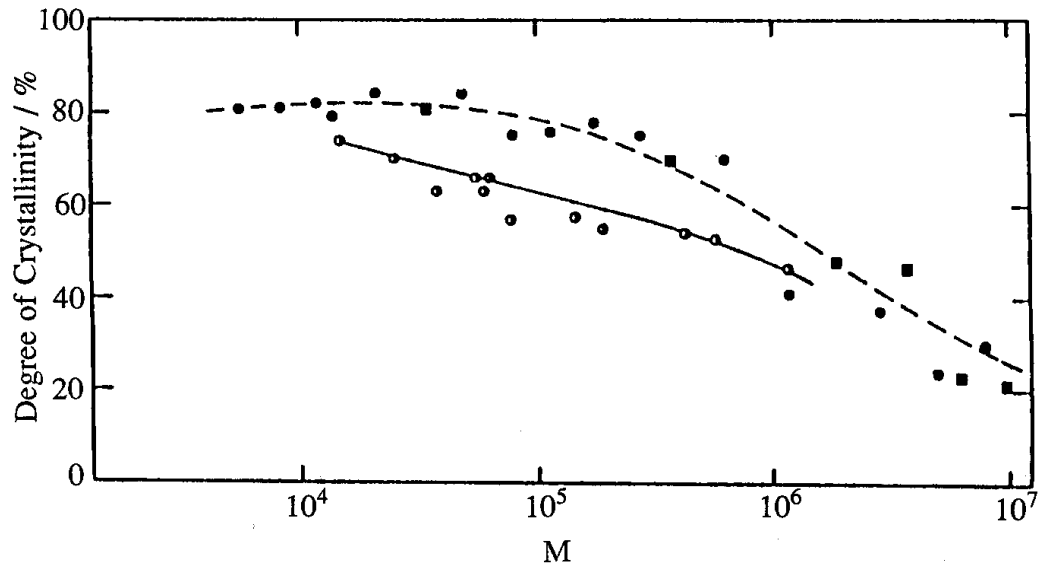
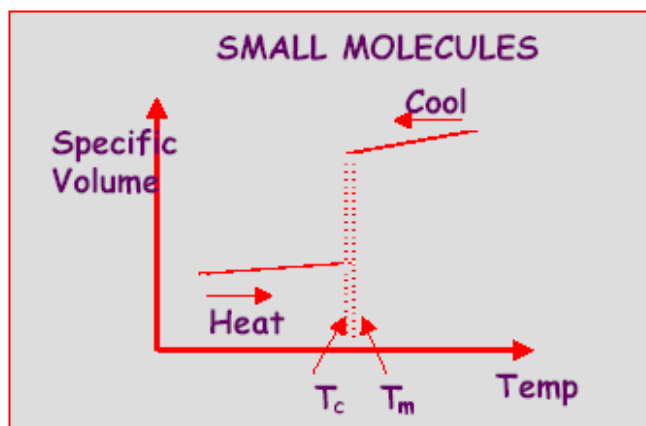


Fig. 8.1. Plot of the degree of crystallinity as a function of relative molecular mass (M) under isothermal crystallization conditions. ● is linear polyethylene ■ is poly(ethylene oxide), and half-filled circles are poly(tetramethyl-*p*-silphenylenesiloxane). Reprinted with permission from Mandelkern, L. (1990). The structure of crystalline polymers. *Accounts of Chemical Research*, **23**, 380–6. Copyright (1990) American Chemical Society.

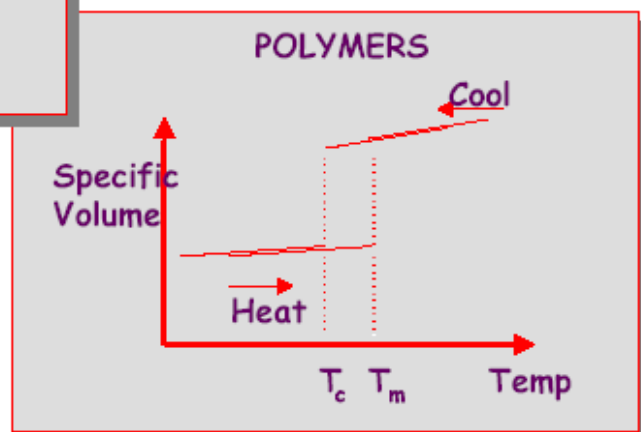
Al aumentar M , cae el Grado de Cristalinidad. Esto se explica por una disminución en el (mayor) volumen libre de los extremos de cadena.

Temperatura de Fusión (T_m) y Temperatura de Cristalización (T_c)

Como se trata de una transición termodinámica de primer orden, debiera ser $T_m = T_g$. Sin embargo, en la práctica esto se observa sólo en sust. simples de bajo M . En cambio, en polímeros se observan amplios ciclos de histéresis térmica que dependen de las vel. de enfriamiento/ calentamiento.



WHAT IS UNDERCOOLING ?



Proceso de Cristalización

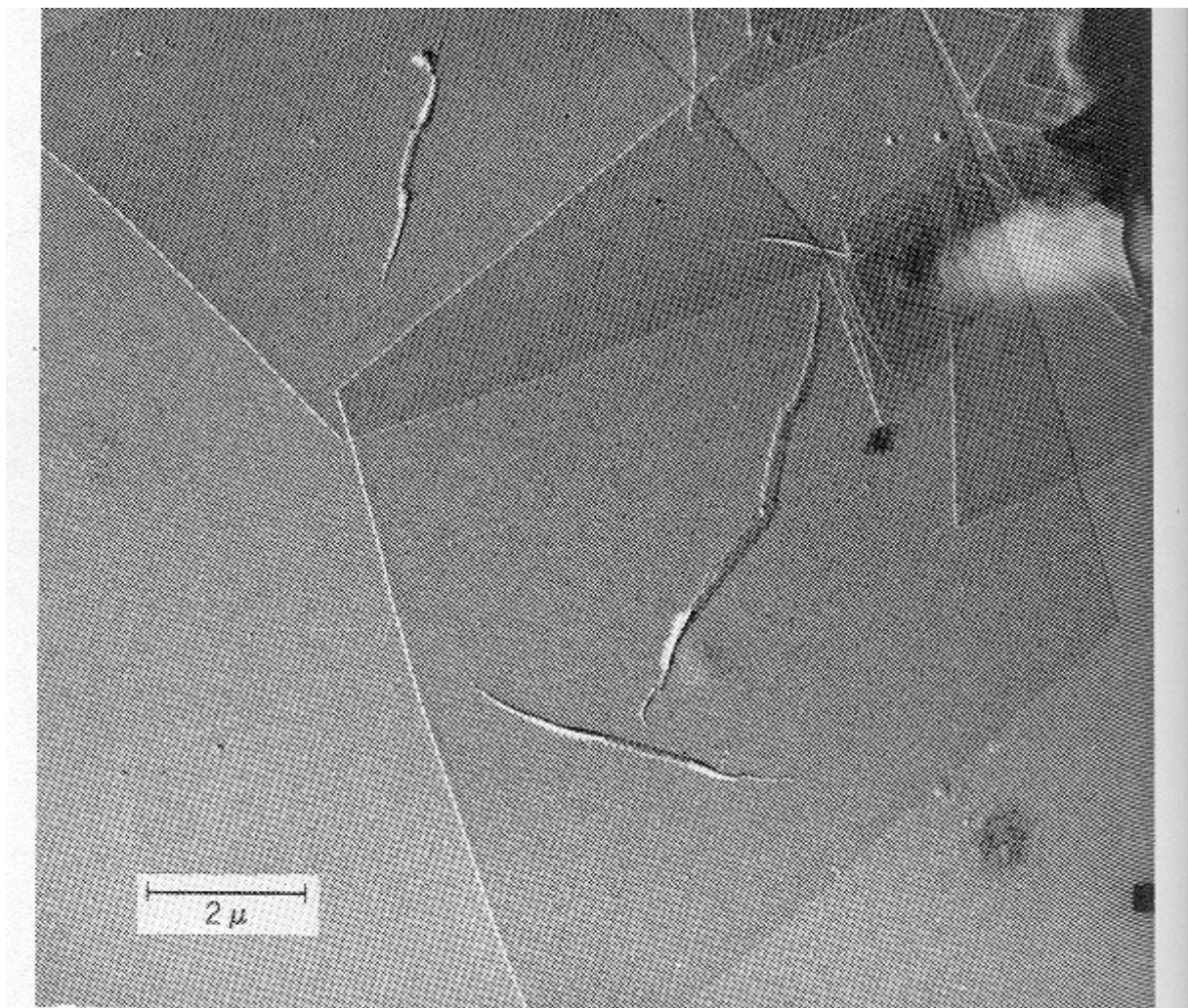
Del pto. de vista de la minimización de la energía libre, los polímeros deberían cristalizar en forma de cadena extendidas. Sin embargo, esto no se observa. El núcleo cristalino inicial es de cadena plegada, y este crecimiento primario se encuentra gobernado por factores cinéticos como la vel de formación de núcleos cristalinos y la velocidad de plegamiento cristalino. Pero luego, puede seguir un crecimiento cristalino secundario, con mayor formación de cristales y con incrementos en los períodos de pliegues lamelares (templado).

En ciertos casos, las lamellas pueden ser monomoleculares (generando monocristales planares, poco común). Pero lo más normal es que incluya a muchísimas moléculas generando esferulitas.

Monocristales

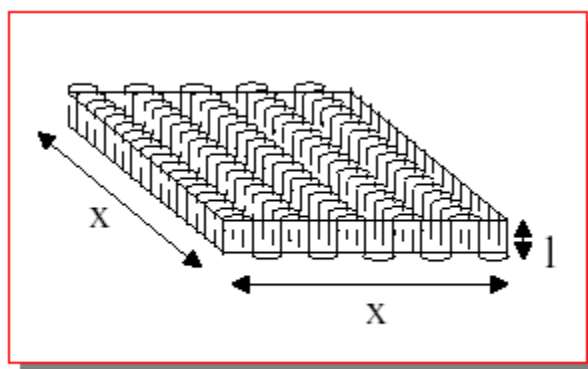
Se obtienen por “casting”, a partir de soluciones diluidas.

Monocristales de PE obtenidos a partir de soluciones diluidas en condiciones muy controladas.



Electron micrograph showing pleats in a crystal like that of Fig. 10-7 (Reneker 1961)

Interpretación molecular de los monocristales

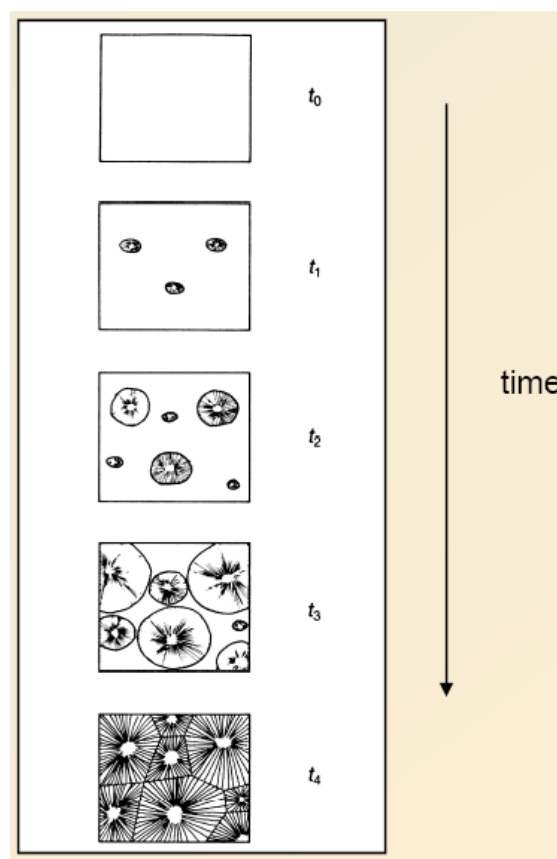
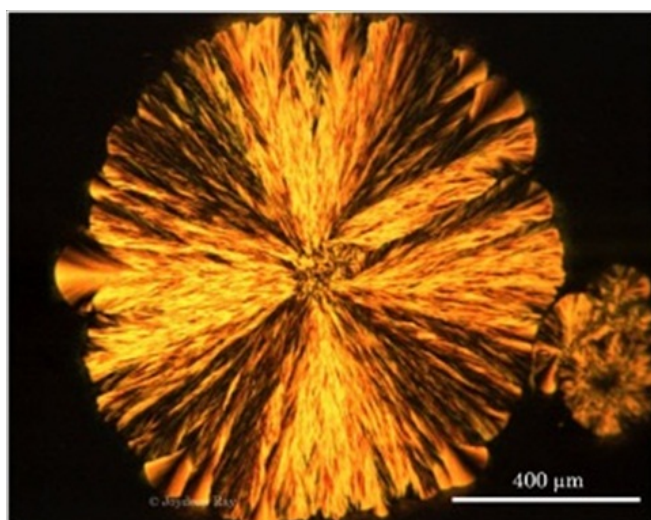
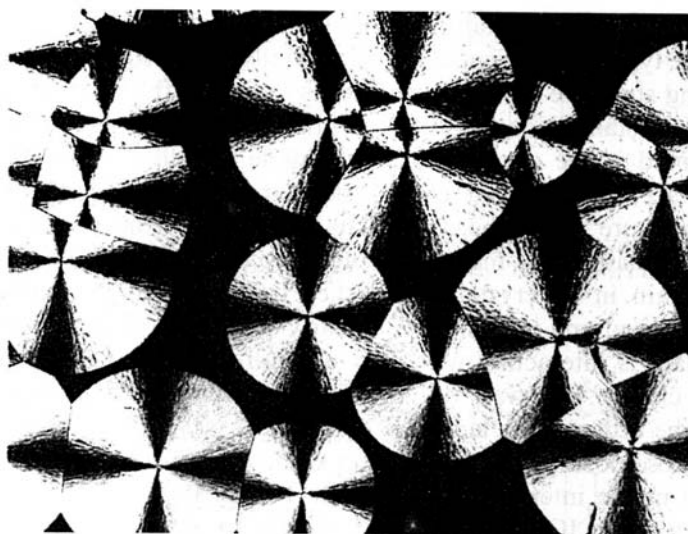


DILUTE SOLUTION

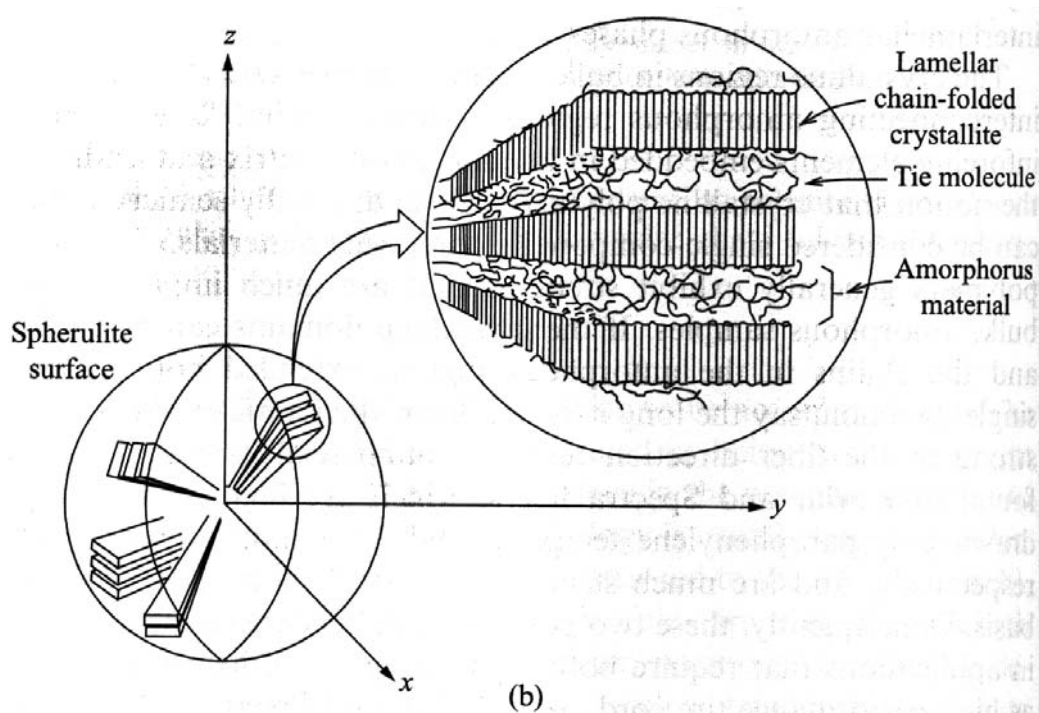
Esferulitas (de diámetros $\cong 0,1$ mm)

Es el caso más común, y se obtienen por enfriamiento de los fundidos sin agitación.

PS isotáctico: esferulitas observadas por microscopía óptica de luz polarizada

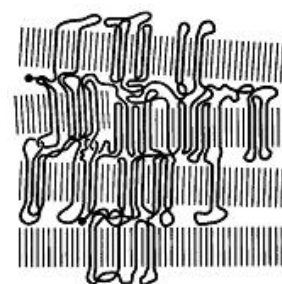


Interpretación molecular de las esferulitas

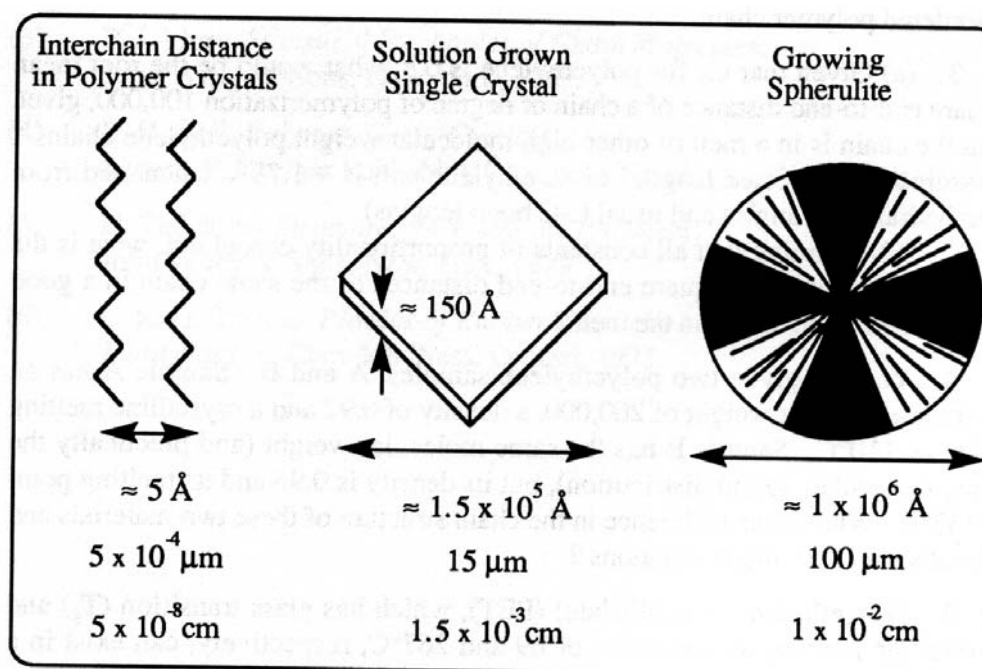


(Long. de una cadena de PE
totalmente extendida en
conformación todo-*trans* de
10000 u. rep.)

$$= 12000 \text{ \AA} = 1,2 \text{ }\mu\text{m}$$



Tamaños relativos

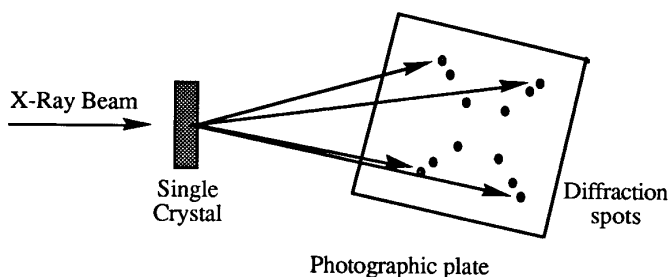


($5 \text{ \AA} = 0,5 \text{ nm}$); ($150 \text{ \AA} = 15 \text{ nm}$); ($15 \text{ }\mu\text{m} = 15000 \text{ nm}$); ($0,1 \text{ mm} = 100000 \text{ nm}$).

Cristalinidad por Difracción de Rayos X

La imagen de difracción de RX de un único monocristal lo suficientemente grande permite reconstruir su estructura cristalina. Sin embargo, dicha reconstrucción se hace imposible cuando se analiza un polvo del mismo monocristal. Los microcristales orientados en todas las direcciones generan anillos de difracción.

Un monocristal exhibe cristalinidad *anisotrópica*, porque la señal de difracción depende de la dirección de la medición.



Un polvo cristalino exhibe cristalinidad *isotrópica*, porque la respuesta es independiente de la dirección de medición.

Este fenómeno se observa cuando se analiza un polímero semicristalino esferulítico obtenido por enfriamiento normal del fundido.

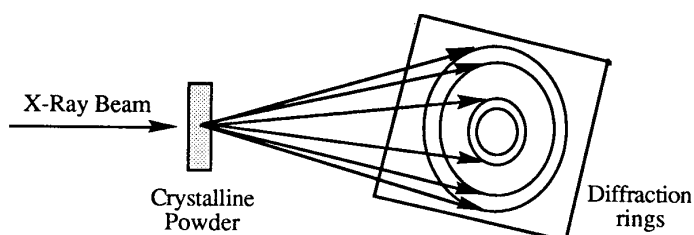
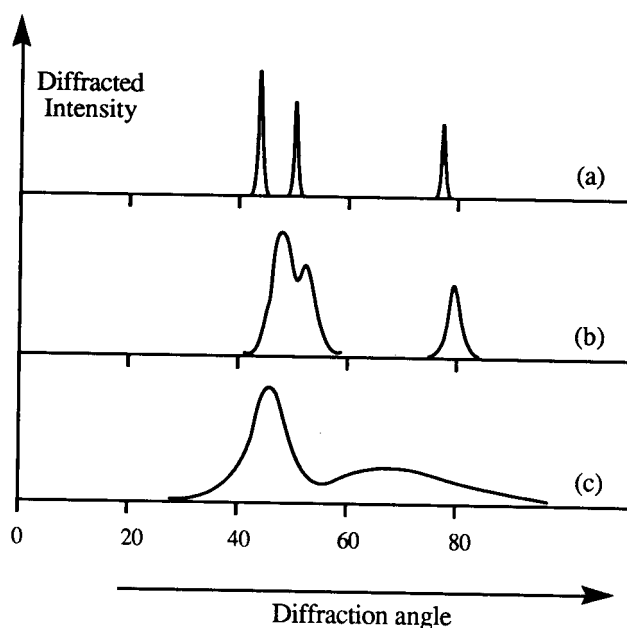


Figure 7.16 Schematic representation of a simple X-ray diffraction experiment.

Efecto del tamaño de los microcristales sobre el ancho de los anillos de difracción. Imágenes de difracción de: (a) cristales de 1 μm de diámetro, (b) cristales de 5 nm, y (c) la misma muestra, pero en estado amorfo, donde se observa sin embargo un cierto orden entre los átomos.



Imágenes de difracción de una parafina cristalina (a), de una parafina amorfa (b), y de un PE semicristalino (c)

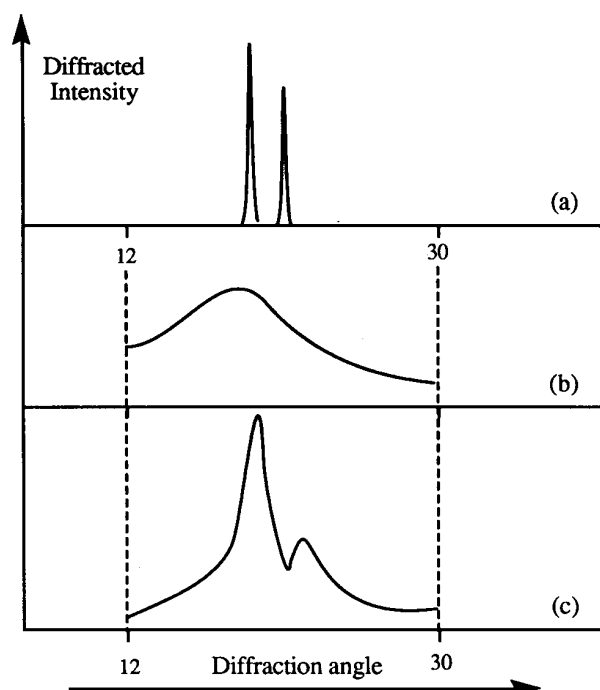


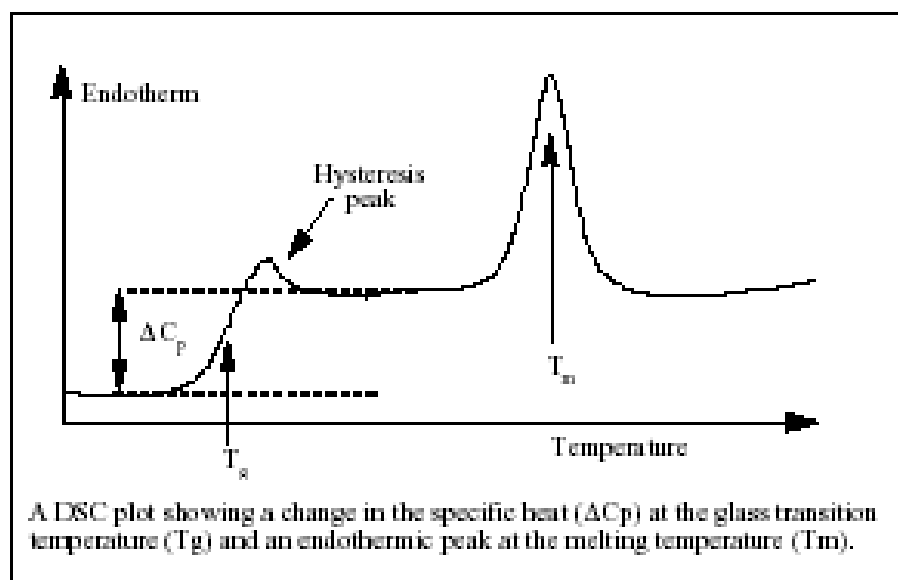
Figure 7.18 Schematic illustration of the X-ray diffraction pattern of (a) a low molecular weight paraffin in the crystalline state, (b) the same paraffin heated above its melting point and (c) the x-ray defraction pattern of polyethylene.

Medición de T_g y T_m

a) Determinación de T_g y T_m por Calorimetría Diferencial de Barrido (“Differential Scanning Calorimetry” o DSC)

Se calienta la muestra y la celda de referencia a velocidad constante, y se mide el calor entregado o absorbido por la muestra vs. T .

Termograma de un material semicristalino: se representa la velocidad de transferencia del calor vs. T



La fusion de cristales se considera una transición de primer orden porque para que ella ocurra, se debe aportar calor a temperatura constante (T_m).

En cambio, la transición vítrea es de segundo orden, porque en ella sólo ocurre un cambio en la capacidad calorífica del material (ΔC_p), sin intercambio de calor asociado.

Para que se formen los microcristales, se requiere ya sea enfriar lentamente el fundido por debajo de T_m , o bien calentar al polímero completamente amorfo (pero cristizable) por encima de T_g (para permitir los movimientos rotacionales de los segmentos de las cadenas).

Si un termoplástico de estructura molecular regular es estirado y retorcido (“spin drawing”) a T algo por encima de T_g , entonces puede formarse una fibra por recristalización y reorientación de la fase cristalina, en la dirección del estiramiento. En tal caso, la cristalinidad *isotrópica* se transforma en *anisotrópica*, y además aumenta el grado de cristalinidad global.

Termogramas de PET con distintos tratamientos térmicos previos

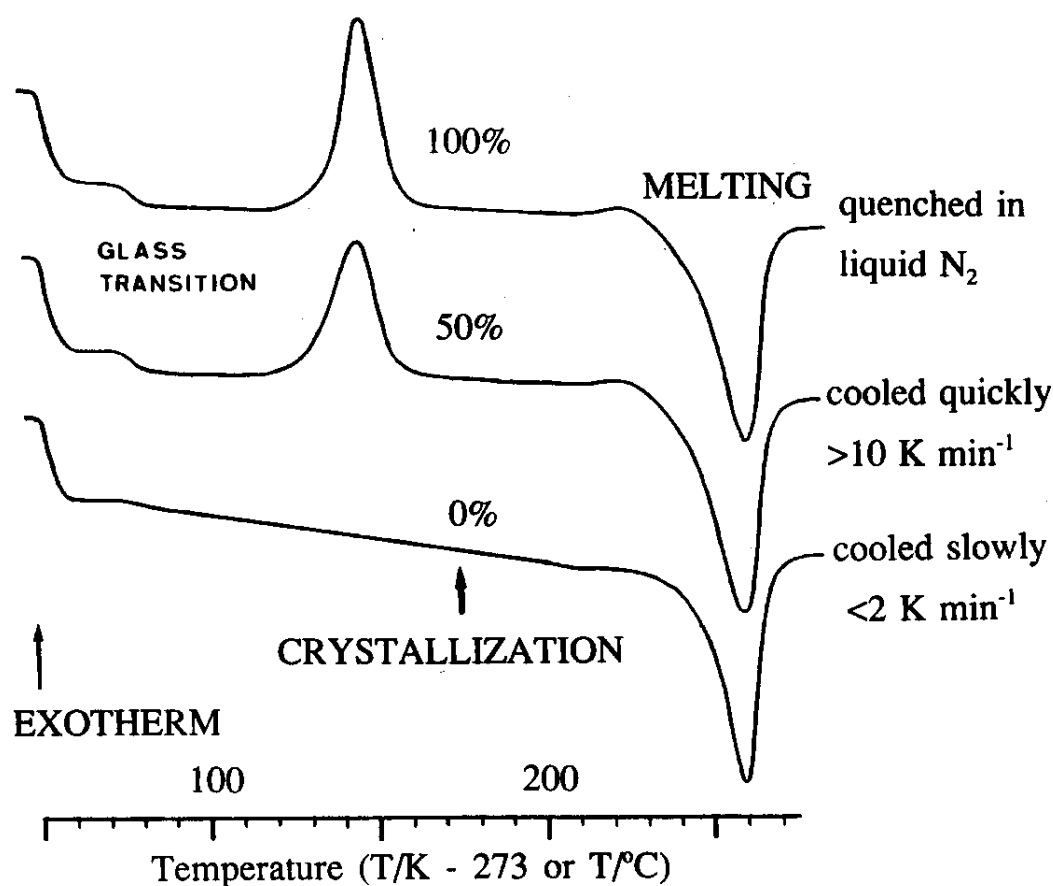


Fig. 3.11. Curves obtained by differential scanning calorimetry (DSC) on a 5.25 mg sample of poly(ethylene terephthalate) treated in different ways (right of curve) before the measurements. Reproduced by permission of Elsevier Science Publishers BV from Wiedemann, H. G., McKarns, T., and Bayer, G. (1990), Thermal characteristics of polymer fibres. *Thermochimica Acta*, **169**, 1–13.

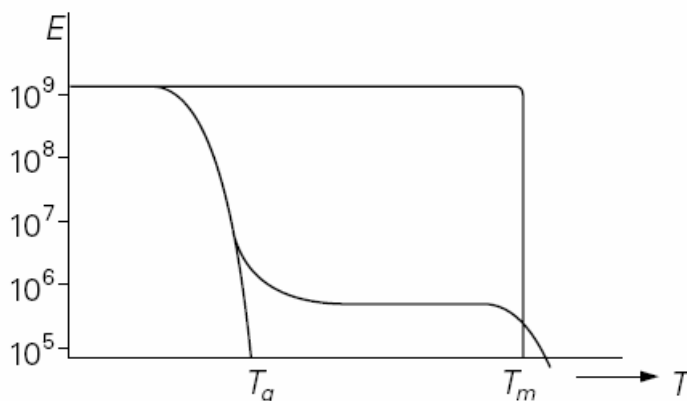
b) Medición del Módulo Elástico a distintas T

La DSC es poco sensible para medir T_g . En cambio, el Módulo Elástico E se reduce en varios órdenes de magnitud al pasar del estado vítreo (duro) al gomoso (más blando). En el caso de los semicristalinos, la caída ocurre en 2 etapas: en T_g y en T_m .

Curva izquierda: material totalmente amorfo de bajo M.

Curva derecha: cristal puro no polimérico.

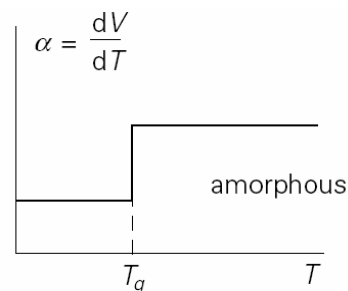
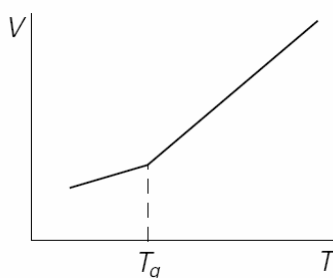
Curva intermedia: material semi-cristalino.



c) Mediciones dilatométricas del Volumen V o de su derivada

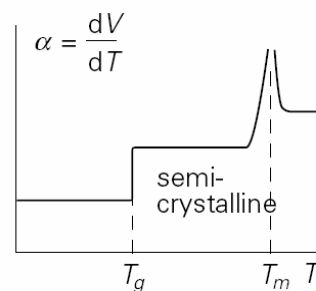
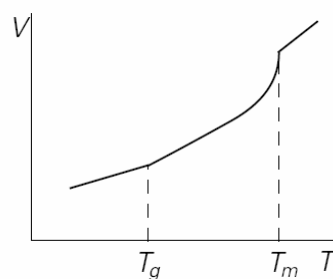
Coeficiente de Expansión Térmica $\alpha = dV/dT$

- En $T \approx T_g$: salto escalón en α (que a su vez está asociado un salto escalón en la capacidad calorífica).



$$\alpha|_{T < T_g} \approx 2 \alpha|_{T > T_g}$$

- En $T \approx T_m$: pico en α .



FACTORES QUE AFECTAN a T_g y T_m

Factores que afectan a T_g

La agitación térmica de los átomos induce movimientos de vibración, traslación y rotación. Pero las uniones químicas, las fuerzas de atracción y los enredamientos intermoleculares se oponen a tales movimientos.

La degradación térmica ocurre cuando las energías vibracionales superan a las uniones químicas entre los átomos.

- A $T < T_g$, los átomos sólo vibran alrededor de posiciones fijas. Además, las cadenas se rigidizan porque tienden a su configuración de mínima energía, y el volumen libre entre cadenas disminuye.
- A $T \approx T_g$, comienzan los movimientos cooperativos entre átomos adyacentes, los cuales propician las rotaciones y traslaciones de grandes tramos de la cadena (de entre 20 y 30 átomos de C). Estos movimientos absorben energía, lo que explica la mayor tenacidad y capacidad calorífica de un material a $T > T_g$. Pero a $T \approx T_g$, los movimientos de cadenas enteras están impedidos por los entrecruzamientos.
- En el estado gomoso de $T > T_g$, se produce un enorme aumento en el número de conformaciones moleculares posibles.
- Con $T \gg T_g$, aumenta mucho el vol. libre, el número de configuraciones y el resbalamiento molecular. Comienza el flujo y la elasticidad desaparece.

En T_g , importan los movimientos cooperativos entre moléculas distintas. Por ello, la T_g se ve influenciada por los siguientes factores:

- flexibilidad o rigidez molecular,
- impedimentos estéricos y polaridad,
- factores geométricos (simetría, isomería diénica),
- fuerzas atractivas intermoleculares,
- distribución de secuencias en copolímeros,
- peso molecular,
- ramas,
- entrecruzamiento molecular,
- cristalinidad,
- plastificación.

Analicemos cada uno de los factores anteriores.

1) Flexibilidad/ rigidez de cadena

Las cadenas más flexibles exhiben más configuraciones, y esto disminuye la T_g .

1.a) Disminución de la flexibilidad molecular por un mayor impedimento estérico en la cadena principal

Table 4.1 Effect of Chain Flexibility on T_g

Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-120
Polydimethylsiloxane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-123
Polycarbonate	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$	150
Polysulfone	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	190
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)	$\left[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{O} \right]$	220

1.b) Disminución de la flexibilidad molecular por impedimento estérico inducido por cadenas laterales duras

Table 4.2 Enhancement of T_g by Steric Hindrance		
Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-120
Polypropylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-10
Polystyrene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	100
Poly(α -methylstyrene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	192
Poly(<i>o</i> -methylstyrene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	119
Poly(<i>m</i> -methylstyrene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	72
Poly(α -vinyl naphthalene)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$	135
Poly(vinyl carbazole)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_9\text{N} \end{array}$	208

1.c) Aumento de la flexibilidad inducido por cadenas laterales flexibles

Table 4.3 Decrease of T_g with Increasing Flexibility of Side Chains for Polymethacrylate Series

Generalized Formula	R	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	methyl	105
	ethyl	65
	<i>n</i> -propyl	35
	<i>n</i> -butyl	21
	<i>n</i> -hexyl	-5
	<i>n</i> -octyl	-20
	<i>n</i> -dodecyl	-65

Idem con poliacrilatos de alquilo, polivinilos alquílicos, etc.

2) Factores geométricos

2.a) Simetría molecular

Las moléculas simétricas presentan menores T_g que las no simétricas equivalentes, a pesar del aumento en sus grupos laterales. Dicho aumento está más que compensado por el desarrollo de una estructura más abierta (de mayor volumen libre), que le otorga una mayor flexibilidad a la cadena principal.

Table 4.4 Effect of Symmetry of T_g

Polymer	Repeat Unit	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Polypropylene	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-10
Polyisobutylene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-70
Poly(vinyl chloride)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	87
Poly(vinylidene chloride)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	-17

2.b) Polímeros de monómeros diénicos

Table 4.5 *Relative Effects of cis-trans Configuration on T_g*

Polymer	Repeat Unit	$T_g(^{\circ}\text{C})$
Poly(1,4- <i>cis</i> -butadiene)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2\text{---} \\ \quad \quad \backslash \quad / \\ \quad \quad \text{CH} = \text{CH} \end{array}$	-108
Poly(1,4- <i>trans</i> -butadiene)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH} = \text{CH} \\ \quad \quad \backslash \quad / \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{---} \end{array}$	-83

3) Fuerzas atractivas intermoleculares

3.a) Efecto de grupos polares en cadena principal de polímeros vinílicos

Table 4.6 *Effect of Polarity on T_g*

Polymer	Repeat Unit	Dielectric Constant at 1kHz	$T_g(^{\circ}\text{C})$
Polypropylene	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2.2-2.3	-10
Poly(vinyl chloride)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3.39	87
Polyacrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	5.5	103

3.b) Efecto de grupos iónicos en cadenas laterales de polímeros acrílicos

Monómero acrílico: contiene un grupo éster y una doble ligadura

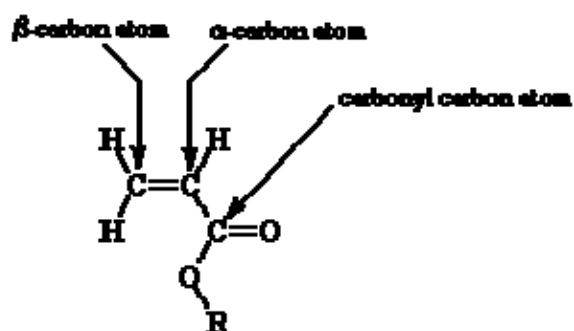


Table 4.7 Effect of Polarity on the T_g of Some Acrylic Polymers

Polymer	Repeat Value	$T_g(^{\circ}\text{C})$
Polymethylacrylate	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3
Poly(acrylic acid)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	106
Poly(zinc acrylate)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{Zn}^{++} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ // \quad \backslash \\ \text{C} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---CH---} \end{array}$	>400

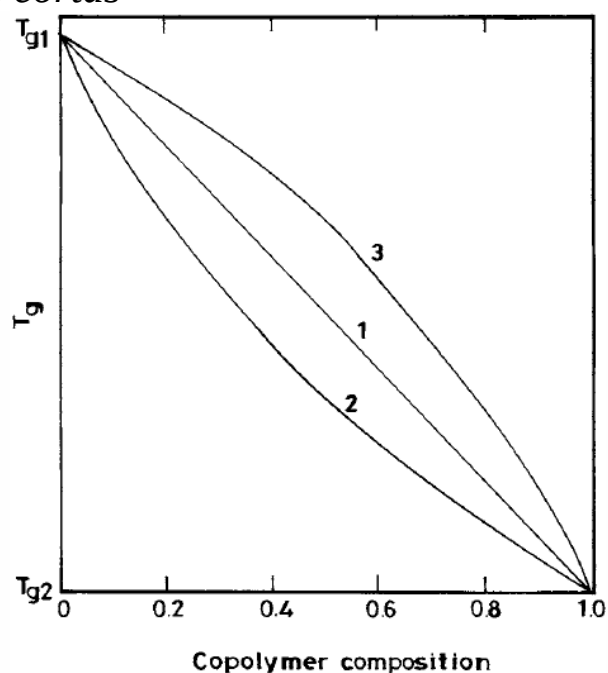
4) Copolímeros

4.a) Copolímeros de secuencias aleatorias cortas

Hipótesis: copolímeros de composición constante en todas sus moléculas.

Se observan distintos comportamientos que se clasifican en:

1. Sistema isomorfo
2. Sistema no isomorfo por aumento del volumen libre (más común).
3. Sistema no isomorfo por rigidización de cadenas (menos común).



Sistemas isomorfos

En este caso, las u. rep. ocupan volúmenes similares y pueden reemplazarse entre sí sin modificación de las propiedades.

En la curva 1 mostrada más arriba, se verifica entonces que:

$$T_g = \phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2}$$

(ϕ_i = fracción volumétrica del comonomero i en el copolímero)

Es el caso ya visto de copolímeros aleatorios de acrilato de metilo-cloruro de vinilo y también el de mezclas de homopolímeros compatibles.

Sistemas no isomorfos

En este caso, los homopolímeros exhiben distintos volúmenes específicos, y por ello afecta la distribución de secuencias del copolímero resultante.

I. Sistema no isomorfo por aumento del volumen libre

Ocurre en copolímero aleatorios o alternantes sin separación de fases donde el desorden introducido por la copolimerización aumenta el volumen libre y reduce la T_g con respecto al caso isomorf. En este caso, la T_g responde a la Ec. de Flory-Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}$$

(ω_i = fracción másica)

Ejs: copol. aleatorios de MMA-AN, S-MMA, AN-acilamida y de butadieno-estireno.

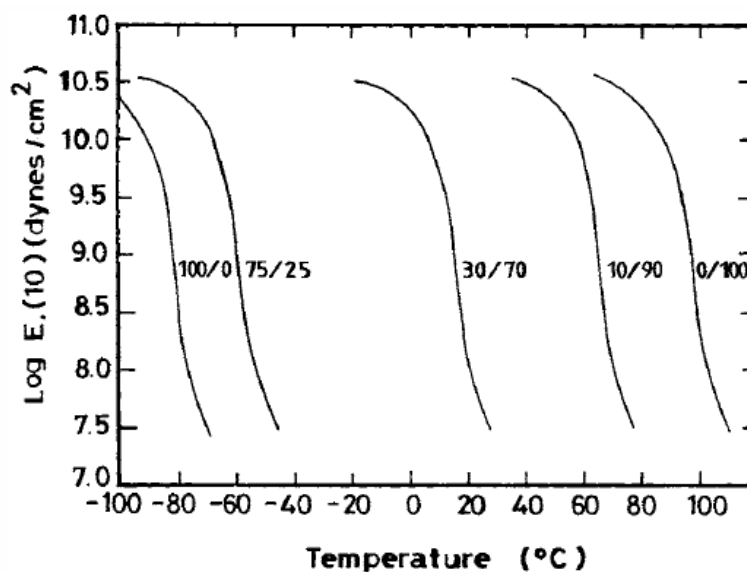


Figure 4.4 E_r vs. fraction ratios of butadiene-styrene copolymers. (From Tobolsky, A.V., *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1960. With permission of Dorothy Tobolsky.)

II. Sistema no isomorfo por rigidización de cadenas

En ciertos copolímeros (como en el caso ya visto del cloruro de vinilideno-metil acrilato), se rigidizan las cadenas, lo que disminuye la entropía conformacional con respecto a los homopolímeros correspondientes. Esto eleva T_g con respecto al valor ideal (curva 3).

4.b) Copolímeros de secuencias largas/ Mezclas de homopolímeros de cadenas incompatibles entre sí

En estos casos, hay separación de fases y 2 T_g 's.

Ej.: mezclas de PS y SBR conteniendo un 70% de PS

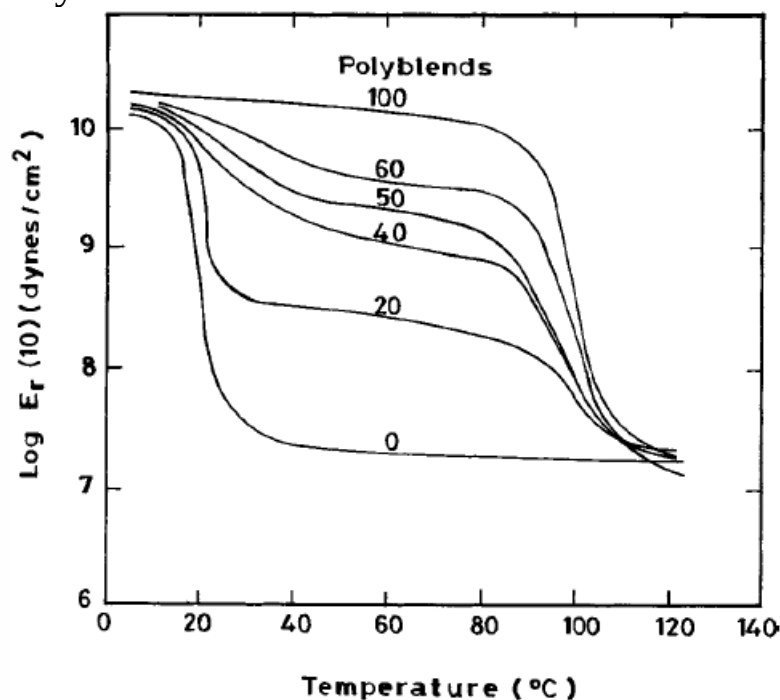


Figure 4.6 $E_r(10)$ vs. temperature for polyblends of polystyrene and a 30/70 butadiene-styrene copolymer. Numbers on the curves are the weight percent of polystyrene in the blend. (From Tobolsky, A.V., *Properties and Structure of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1960. With permission of Dorothy Tobolsky.)

A pesar del alto contenido de estireno en el SBR, las mezclas resultan incompatibles, como lo sugieren las 2 T_g 's.

5) Pesos Moleculares

Los extremos de cadena exhiben más configuraciones que las secciones centrales de la misma. Esto equivale a incrementar el volumen libre cuando se disminuye M:



More free volume at the ends of a chain, so more chain ends per volume means lower T_g .

Como ya hemos visto, se ha propuesto:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k}{\bar{M}_n}$$

(Para PS: $k = 210000$ si T_g en $^{\circ}\text{C}$ y $\bar{M}_n$ en g/mol.)

6) Entrecruzamiento y Frecuencia de ramificación

Con entrecruzamientos escasos como en las gomas vulcanizadas, la T_g del elastómero entrecruzado aumenta muy poco con respecto a la T_g de la goma virgen no curada.

En el otro extremo, en sistemas altamente entrecruzados como en las resinas fenólicas, la T_g se hace virtualmente ∞ . Cuando se alcanza la T_g durante el curado, se detiene la polimerización.

7) Cristalinidad

La presencia de microcristales rigidiza la estructura de la fase amorfa, por lo que la T_g aumenta con el grado de cristalinidad.

* * *

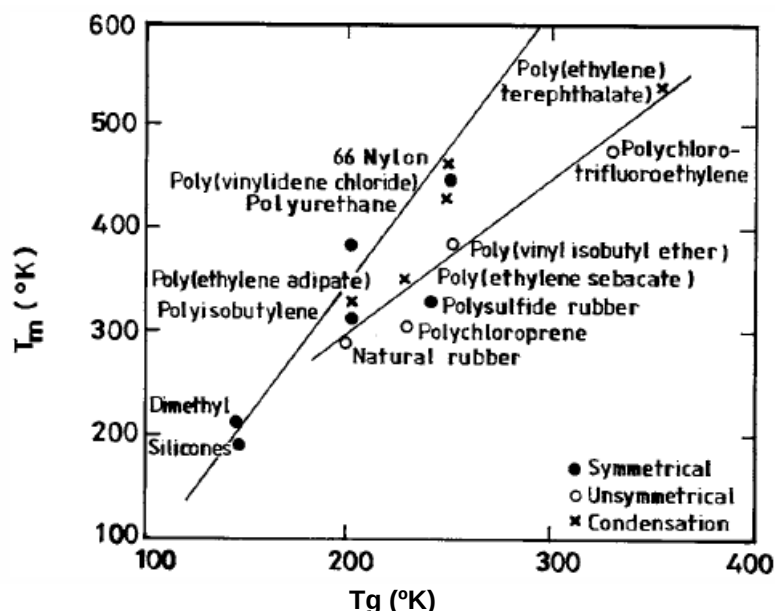
Los factores que afectan a T_g como flexibilidad molecular, fuerzas intermoleculares, grupos sustituyentes, etc., también afectan a T_m (pero por diferentes motivos). Por ello, existe una cierta proporcionalidad entre T_g y T_m (en $^{\circ}\text{K}$):

- Polímeros de cadenas simétricas (en °K):

$$T_m \cong 2 T_g;$$

- o Polímeros de cadenas asimétricas:

$$T_m \cong 1,5 T_g;$$



La regularidad estructural afecta más a T_m que a T_g . Por ello, $T_m \cong 2 T_g$ con cadenas simétricas.

7) Plastificación

PVC puro y con hasta 40% de dietil hexil succinato:

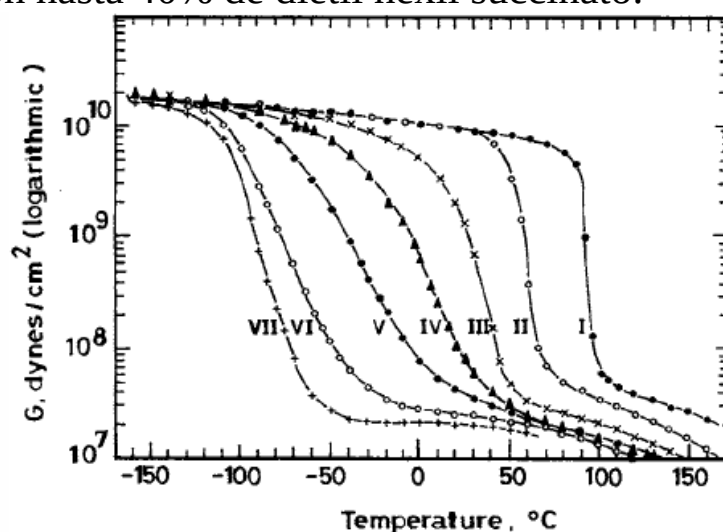


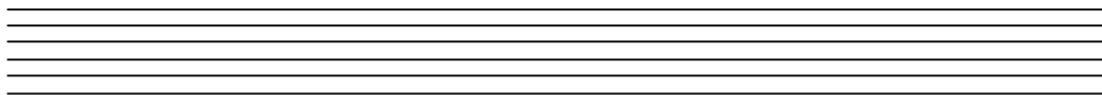
Figure 4.7 Shear modulus, G vs. temperature, measured for a time scale of approximately 1 s, poly(vinyl chloride) plasticized with diethylhexyl succinate. I, 100% monomer; II, 91%; III, 79%; IV, 70.5%; V, 60.7%; VI, 51.8%; VII, 40.8%. (From Schneider, K. and Wolf, K., *Kolloid Z.*, 127, 65, 1952.)

Factores que afectan a T_m

Minimización de la Energía Libre y Equilibrio en el Punto de Fusión

Back to the obvious - the free energy is minimized when the surface area is minimized

i.e. the chains would be fully extended



This is why folded chains increase their fold period upon annealing



Primero, se forman lamellas de cadenas plegadas en un proceso cinético. Pero luego, las lamellas pueden variar su espesor según la T , hasta alcanzar un cierto equilibrio termodinámico. Este fenómeno justifica el aumento de la cristalinidad por templado a T entre T_g y T_m .

T_m es una transición termodinámica de 1er orden, con discontinuidades en propiedades termodinámicas como la capacidad calorífica, el volumen específico, el índice de refracción y la transparencia.

En moléculas de baja M , en el equilibrio entre el estado cristalino y el estado líquido, el cambio de energía libre en la fusión (“melt”) vale:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T_m \Delta S_m = 0$$

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

- ΔH_m : cambio de entalpía durante el proceso de fundido, o diferencia entre las energías de cohesión de los estados **líquido y cristalino**.
- ΔS_m : cambio de entropía durante de fundido, o diferencia en el orden/ desorden entre ambos estados.

En una primera aproximación, la ecuación anterior puede extenderse a las cadenas poliméricas suponiendo que:

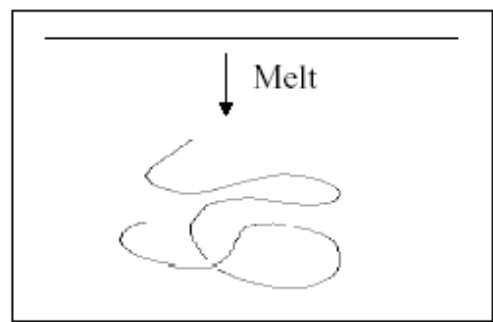
- ΔH_m : es una medida de la diferencia en las fuerzas intermoleculares entre el estado cristalino inicial y el estado fundido final; y
- ΔS_m : es una medida de la diferencia en el número de configuraciones de la cadena en el cristal con respecto al número de configuraciones en la cadena amorfa.

Ec. de
Boltzmann:

$$S = k \ln \Omega$$

(Ω : N°
configuraciones
moleculares)

In the crystalline state a polymer chain is in a single ordered conformation. Upon melting the chain escapes the cage of the crystalline lattice and now has the freedom to sample all the conformations available to it.



$$\Delta S_m = k (\ln \Omega_{\text{fundido}} - \ln \Omega_{\text{cristal}})$$

1) Efecto de las atracciones intermoleculares (que aumentan ΔH_m)

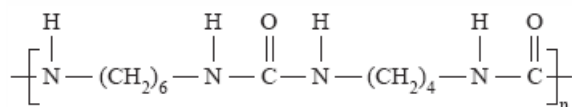
Efecto de los puentes de H en polímeros alifáticos obtenidos por pasos:

Table 4.9 Effect of Intermolecular Bonding on T_m

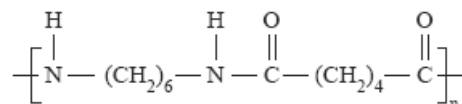
Polymer	Characteristic Group	Melting Temperature (T_m)(°C)
Polycaprolactone	$\left[\text{O} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$	61
Polycaprolactam (nylon 6)	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}} \right]_n$	226
Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}} - (\text{CH}_2)_6 - \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}} \right]_n$	265
Nylon 12	$\left[\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_{11} - \overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}} \right]_n$	179

Series homólogas de polímeros alifáticos con número variable de metilenos en sus unidades repetitivas:

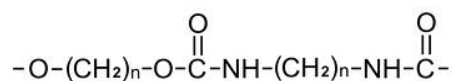
Poliurea



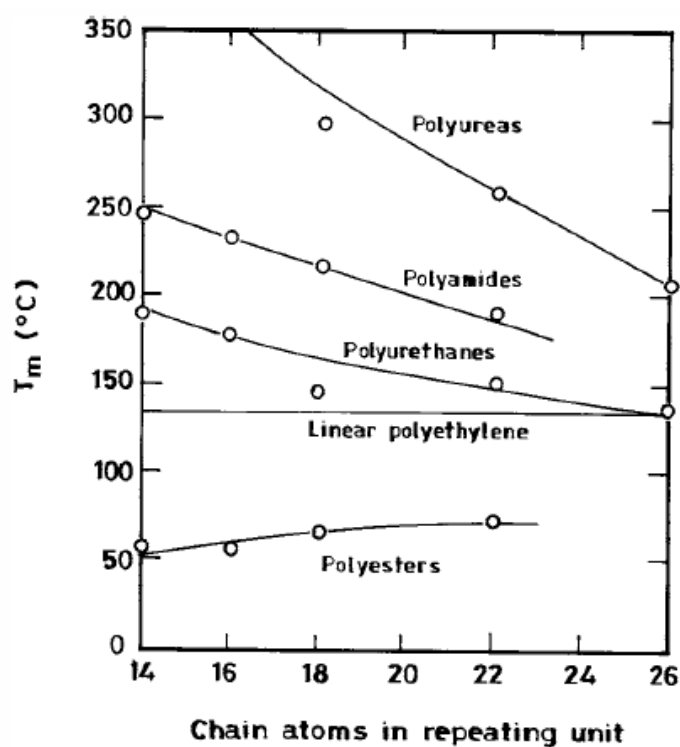
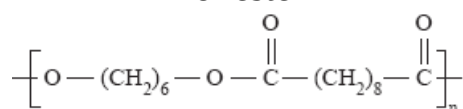
Poliamida



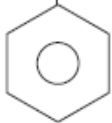
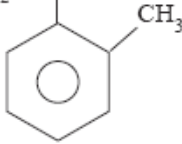
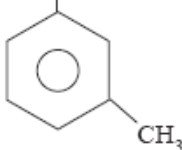
Poliuretano



Poliéster



1) Efecto de la flexibilidad molecular (que aumenta ΔS_m)

Polymer	Repeat Unit	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Polyethylene	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	135
Polypropylene	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH_3	165
Polyethylene oxide	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$	66
Poly(propylene oxide)	$\text{—CH}_2\text{—CH—O—}$ CH_3	75
Poly(ethylene adipate)	$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(=O)—(CH}_2)_4\text{—C(=O)—}$	50
Poly(ethylene terephthalate)	$\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$	265
Poly (diphenyl-4, -4 diethylene carboxylate)	$\text{—O—CH}_2\text{CH}_2\text{—O—C(=O)—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(=O)—}$	355
Polycarbonate	$\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C(=O)—}$	270
Poly(<i>p</i> -xylene)	$\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—}$	380
Polystyrene (isotactic)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	240
Poly(<i>o</i> -methylstyrene)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	>360
Poly(<i>m</i> -methylstyrene)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	215