

14) DMTA: Tg y Tm en POLÍMEROS SINTÉTICOS

Consideremos el efecto de la T sobre el módulo de almacenaje y $\tan\delta$.

En el caso más simple, el polímero es un amorfo homogéneo, y en ellos los mayores cambios ocurren alrededor de la T_g .

Los materiales heterogéneos (por ser semicristalinos o de múltiples fases) pueden ser considerados como “composites”, y exhiben más grados de libertad o “modos” de respuesta.

1. Efecto del M en polímeros amorfos

Hay una transición vidrio-goma y otra goma-fundido.

El módulo vítreo es casi independiente de M porque no hay deslizamientos de pedazos de cadena (la T_g se ve poco afectada por M , si $M > 10000$ g/mol).

En cambio, la Temp. de Fluencia de la transición goma-fundido está determinada por el número de entrecruzamientos moleculares, y ella sí depende muy fuertemente de M (de hecho, la meseta gomosa es sólo bien ostensible a altos M).

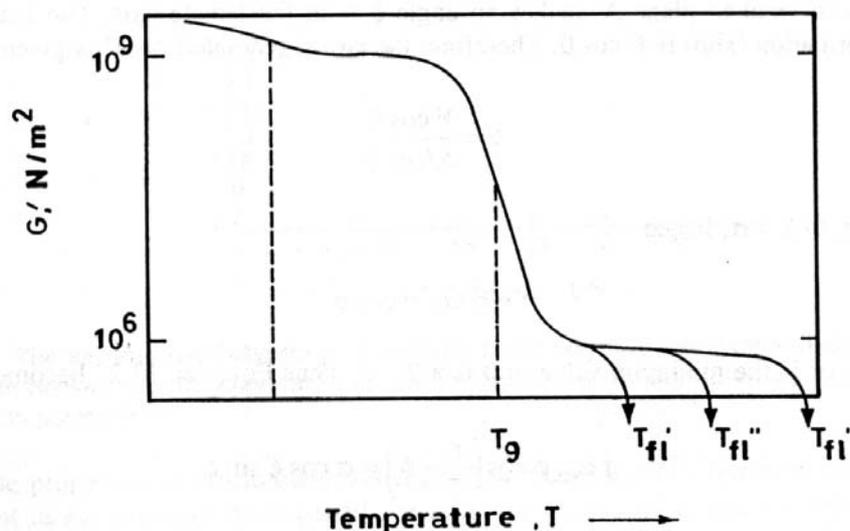


Figure 13.20 Schematic representation of the effect of molecular weight on shear modulus-temperature curve. T_g is the glass transition temperature while T_{fl} is the flow temperature. T_{fl}' , T_{fl}'' , T_{fl}''' represent low-, medium-, and high-molecular-weight materials, respectively.

2. Efecto del grado de curado

La figura siguiente muestra el efecto del curado sobre el módulo de corte, luego de someter un caucho natural a una radiación creciente de electrones.

- Curva punteada: caucho natural sin vulcanizar ($T_g \cong -55\text{ }^\circ\text{C}$).
- Parámetro de los cauchos vulcanizados: Promedio de átomos de C/ punto de entrecruzamiento.

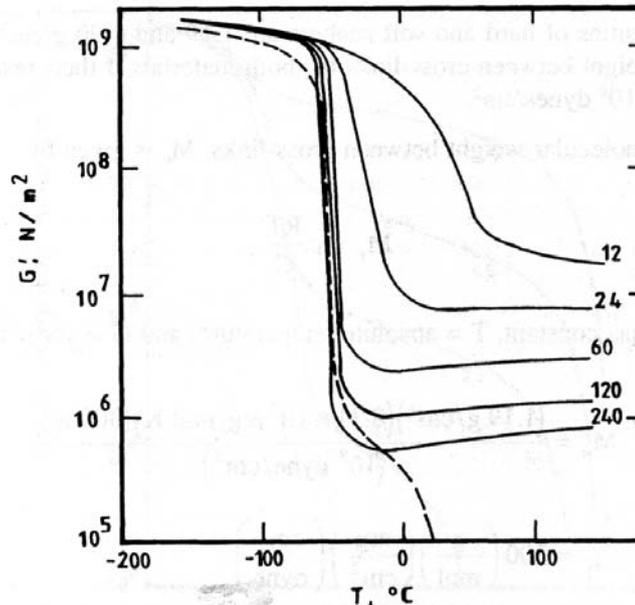


Figure 13.21 Effect of cross-linking on shear modulus of natural rubber: (—) cross-linked, the approximate mean number of chain atoms between successive cross-links is indicated; (----) noncross-linked. (From Heijboer, J., *Br. Polym. J.*, 1, 3, 1969. With permission.)

Nótese lo siguiente:

- En región vítrea: el grado de curado afecta muy poco a G' .
- En zona viscoelástica intermedia: T_g se ve poco afectada por curados suaves, de hasta 60 átomos de C/ punto de entrecruzamiento.
- En meseta gomosa: G' aumenta fuertemente con el grado de curado y desaparece la zona de flujo. Además, una goma entrecruzada mantiene su elasticidad aún a altas temperaturas.

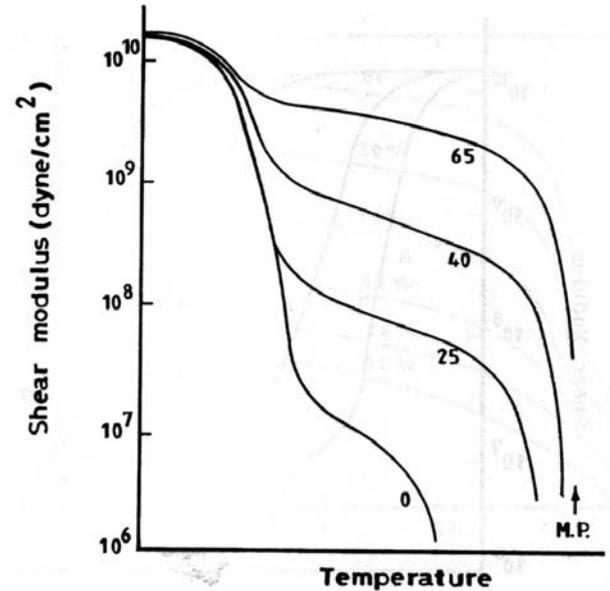
3. Efecto del grado de cristalinidad

La cristalinidad puede interpretarse como una forma de entrecruzamiento termo-reversible.

La figura muestra el efecto del grado de cristalinidad sobre el módulo de corte.

Las curvas cambian fuertemente en la transición vítrea y a T mayores.

En T_m , el módulo cae al valor de un líquido.



Dos polietilenos de distinto grado de cristalinidad:

LDPE: PE blando, muy ramificado, y por lo tanto básicamente amorfo. Se obtiene por polimerización radicalaria normal a muy altas p y T.

Se observa una transición β asociada a la T_g .



HDPE ($\rho = 0.95 \text{ g/cm}^3$): es lineal, poco ramificado y muy cristalino.

Se obtiene por polim. Ziegler-Natta.

G' es bastante más alto que en el caso anterior, especialmente por encima de la T_g .



Curvas continuas: LDPE

($\rho = 0.92 \text{ g/cm}^3$)

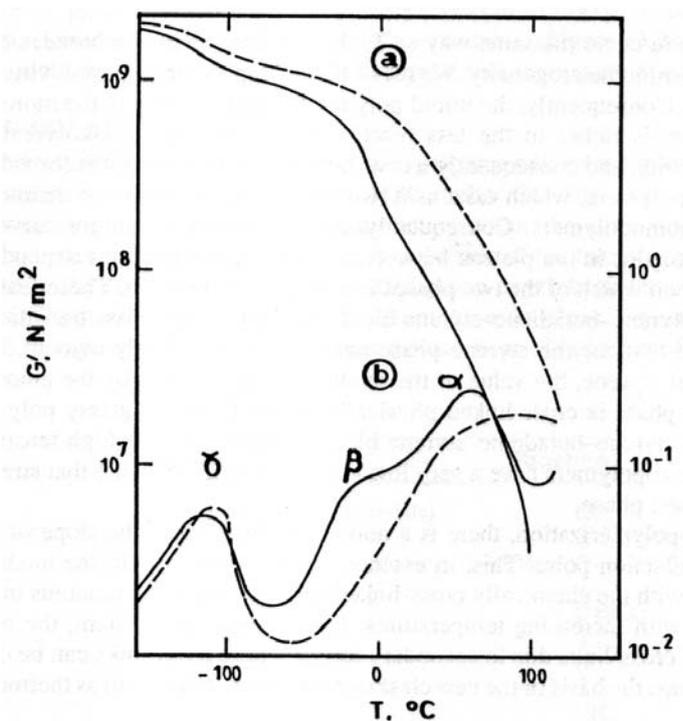
Curvas discontinuas: HDPE

($\rho = 0.95 \text{ g/cm}^3$)

DMA con $f = 1 \text{ Hz}$ entre -150/+150 °C.

(a) Módulo de corte

(b) $\tan \delta$



4. Efectos de: a) Composición de Copolímeros Homogéneos o b) Agregado de Plastificantes

Los copolímeros homogéneos (p.ej.: aleatorios de secuencias cortas) exhiben una única fase, y Tg's que normalmente son intermedias entre las Tg de los homopolímeros A y B correspondientes.

Las Tgs dependen de la composición química media global, y nótese que la heterogeneidad química genera un ensanchamiento en el rango de temperaturas de la transición vítrea con respecto a la de los homopolímeros.

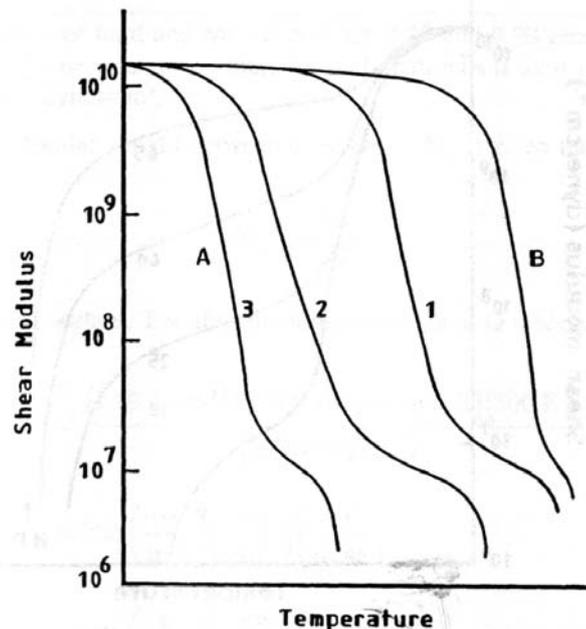


Figure 13.24 Effect of plasticization or copolymerization on the modulus–temperature curve. The curves correspond to different copolymer compositions. (B) Unplasticized homopolymer; (A) either a second homopolymer or plasticized B. (From Nielsen, L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1974. With permission.)

Se observan resultados similares por el agregado de plastificantes líquidos a plásticos vítreos, que cambian las características del material de:

Duro y quebradizo (caños agua caliente) → Duro y tenaz
 → Blando y tenaz (cubre-sillas o impermeables)

Las principales ventajas del agregado de plastificantes son el aumento de la tenacidad y la disminución de la Tg. Sin embargo, disminuyen: el módulo elástico, la tensión de cedencia (o “yield”) y la resistencia tensil.

Nótese que la tenacidad, tensión de “yield” y resistencia tensil no se miden por DMA oscilatorio sino por ensayos destructivos a la elongación, etc.

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

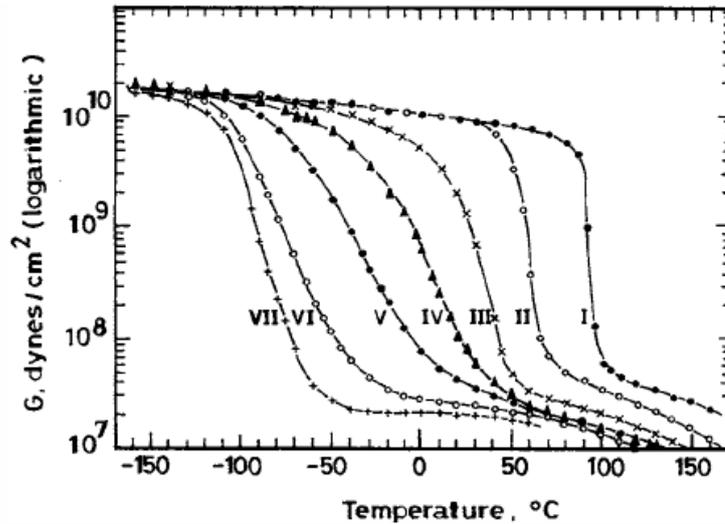


Figure 4.7 Shear modulus, G vs. temperature, measured for a time scale of approximately 1 s, poly(vinyl chloride) plasticized with diethylhexyl succinate. I, 100% monomer; II, 91%; III, 79%; IV, 70.5%; V, 60.7%; VI, 51.8%; VII, 40.8%. (From Schneider, K. and Wolf, K., *Kolloid Z.*, 127, 65, 1952.)

5. Efecto de los Copolímeros Heterogéneos (en Bloques o de Injerto)

Caso SBS tribloque

Parámetro de las curvas: fracción en peso de estireno (St) en el copolímero.

- 24% St: elastómero termoplástico (los dominios duros se comportan como un entrecruzamiento químico hasta la $T_{g,PS}$).
- 66% St: PS “ablandado” por la goma.

Se observan 2 transiciones vítreas: a $T_{g,PB} = -80\text{ °C}$ y a $T_{g,PS} = 110\text{ °C}$.

Se generan por lo tanto 2 caídas independientes en G' , y entre ambas T_g el valor del módulo está determinado por el % de PS.

Nótese que (a diferencia de una goma vulcanizada), el sistema fluye a $T > T_{g,PS}$.

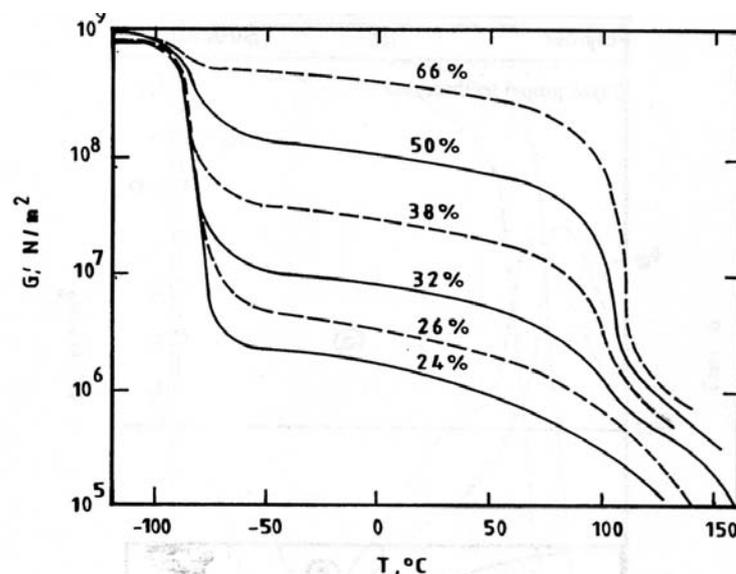


Figure 13.25 Shear modulus as a function of temperature for styrene-butadiene-styrene block copolymers. Wt.% styrene is indicated on each curve. (From Heijboer, J., *Br. Polymer J.*, 1, 3, 1969. With permission.)

6. Efecto de los grupos polares

a) Presencia de grupos polares en cadena principal

Ejs PVC vs. PP

Vol. átomo de Cl \cong Vol. grupo $-\text{CH}_3$. Sin embargo, por la mayor polaridad del Cl: $T_{g\text{PVC}} = 90\text{ }^\circ\text{C} > T_{g\text{PP}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$.

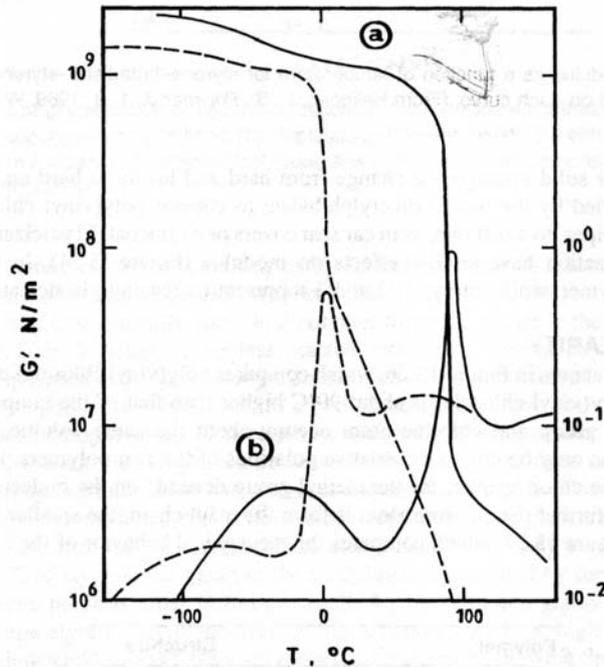


Figure 13.26 Shear modulus (a) and damping (b) as a function of temperature: (—) poly(vinyl chloride); (---) polypropylene. (From Heijboer, J., *Br. Polym. J.*, 1, 3, 1969. With permission.)

Los grupos polares incrementan bastante el módulo vítreo; y de hecho la polaridad es la herramienta más efectiva para aumentar dicho módulo en la región vítrea (que como vimos, resulta poco afectada por M).

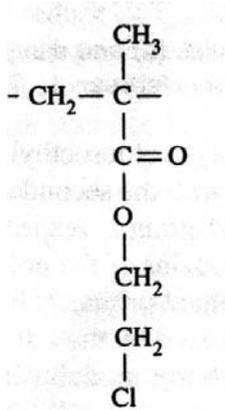
b) Presencia de grupos polares en cadenas laterales

Se observa una menor influencia del átomo polar.

Ej.: poli(cloroetilmetacrilato) vs. poli(*n*-propilmetacrilato) a 1 Hz:

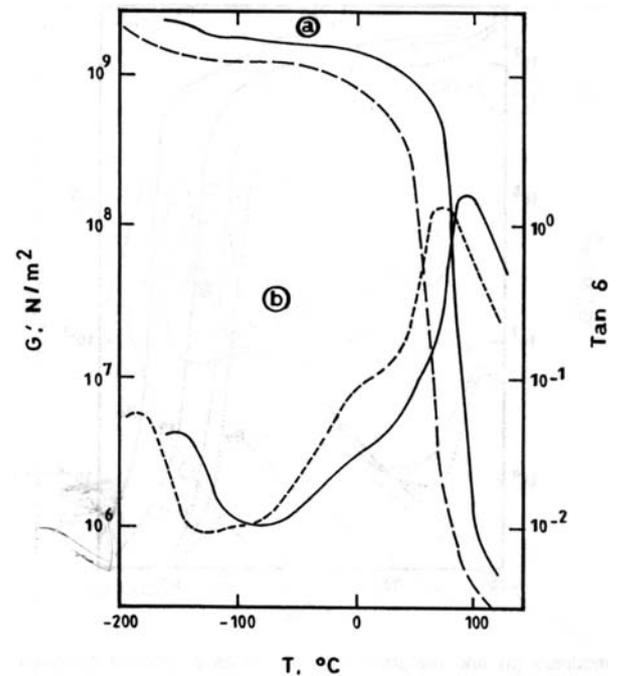
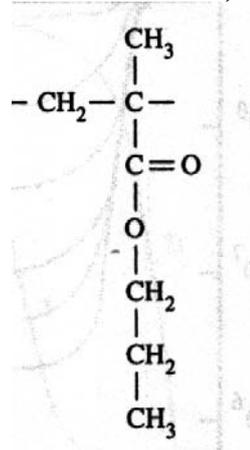
Curvas continuas:

poli(2-cloroetil metacrilato)



Curvas

discontinuas:
poli(*n*-propil metacrilato)



- $T_{g\text{poli}(2\text{-cloroetil met.})}$: ahora sólo $20^{\circ}\text{C} > T_{g\text{poli}(n\text{-propil met.})}$.
- A pesar de la inclusión de nuevos grupos polares (los carbonilos), las cadenas laterales más largas disminuyen la T_g con respecto al PVC (por la mayor movilidad que introducen en el sistema).

7. Factores estéricos

Las cadenas laterales rígidas incrementan la T_g , mientras que las cadenas laterales largas y flexibles la reducen.

Reducción de T_g y del módulo elástico en un poli(n -alquil metacrilato), al aumentar la longitud del grupo alquilo:

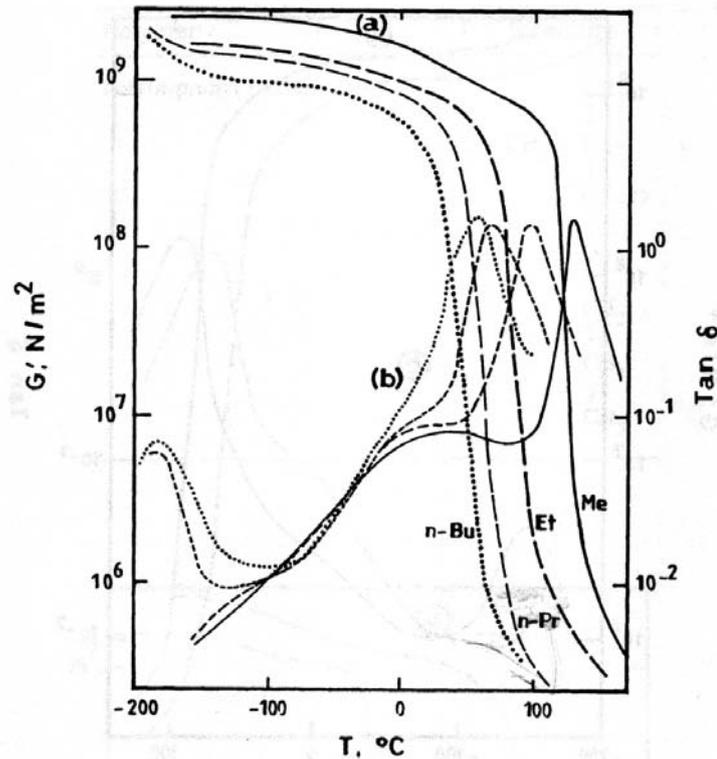


Figure 13.28 Shear modulus (a) and damping (b) at 1 Hz as a function of temperature for poly(n -alkyl methacrylate). (----) Polymethyl methacrylate; (- - -) polyethyl methacrylate; (- · -) poly(n -propyl methacrylate); (····) poly(n -butyl methacrylate). (From Heijboer, J., *Proc. Int. Conf. Physics Non-crystalline Solids*, North-Holland, Amsterdam, 1965, 231. With permission.)

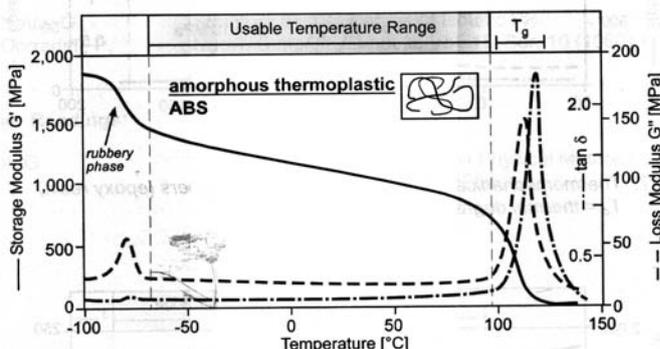
Rangos útiles de T para varios polímeros sintéticos

Notar las escalas lineales de los módulos.

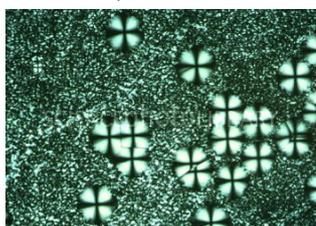
- ABS (termoplástico amorfo y heterogéneo):



$$T_{g\text{ PB}} < T < T_{g\text{ SAN}}$$



- Nylon 6 (termoplástico semi-cristalino):



$$T < T_m$$

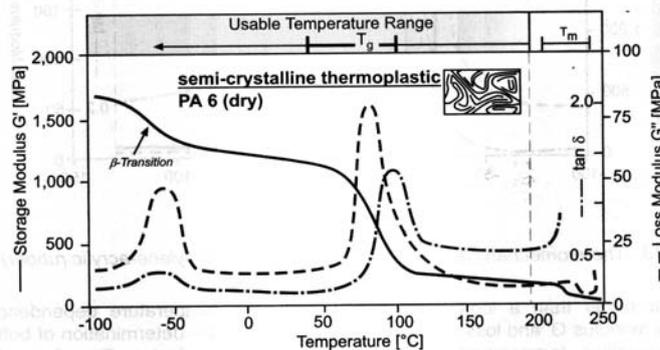
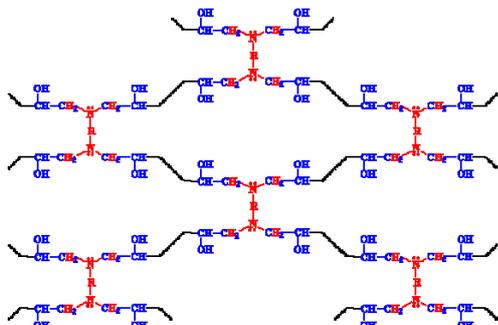


Fig. 5.16: Thermomechanical behavior of ABS and PA 6 thermoplastics
 β -transition = secondary transition (softening of the $-\text{CH}_2-$ chain segments)

- Resina epoxi (termorrígido altamente entrecruzado)



$$T < T_{\text{descomp.}}$$

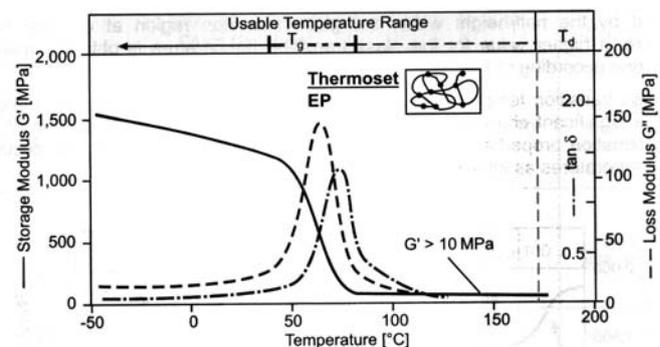
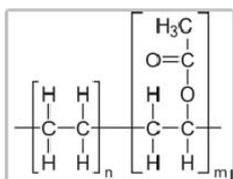


Fig. 5.17: Thermomechanical behavior of thermoset polymers (epoxy resin)
 T_d = thermal degradation

- Elastómero poco entrecruzado de etileno-acetato de vinilo



$$T_g < T < T_m \text{ ó } T_{\text{descomp.}}$$

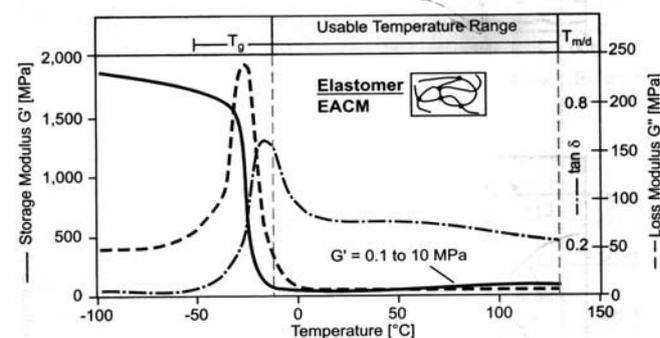


Fig. 5.18: Thermomechanical behavior of an elastomer (ethylene-acrylic rubber)