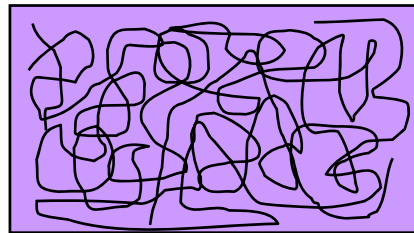


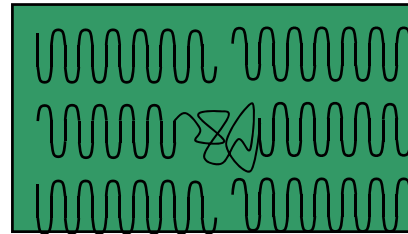
Estado amorfo. Transición vítrea

1. Polímeros en estado sólido

El comportamiento de los polímeros en estado sólido es muy diferente del estado sólido clásico. En la práctica los polímeros sólidos pueden encontrarse en dos estados de agregación diferentes : amorfos (a) cristalinos (b) .



(a)



(b)

Amorfos: Se trata de un estado desordenado, similar al de líquidos y gases, por lo que se pueden clasificar como líquidos subenfriados. Las cadenas adoptan la conformación de ovillo estadístico. Al ser calentados sufren un proceso paulatino de reblandecimiento: a temperatura ambiente suelen ser sólidos rígidos (estado vítreo), que al ser calentados se reblandecen y pasan a ser deformables (estado gomoso). Si se aumenta más la temperatura pueden llegar a ser un líquido. El paso desde el estado vítreo al estado deformable/gomoso se conoce como transición vítrea.

(Temperatura a la que tiene lugar dicha transición: Temperatura de transición vítrea T_g)



Cristalinos: Polímeros muy ordenados, las moléculas presentan posición, dirección y estructura ordenadas. Las cadenas de polímero se empaquetan para formar cristales. Sufren fusión con el aumento de la temperatura que se caracteriza por la **temperatura de fusión (T_m)**.

Dado que los polímeros son cadenas macromoleculares largas, éstas no se empaquetan fácilmente, por lo que salvo algunos casos de polimerizaciones especiales a partir de monómeros 100% cristalinos, es muy difícil encontrar un polímero 100% cristalino.

En general, los polímeros tienen una cristalinidad entre 30 y 90%. En realidad se trata de sólidos semicristalinos que tienen tanto una zona cristalina como una zona amorfa, por lo que presentan dos transiciones térmicas: transición vítrea (T_g) y fusión (T_m).

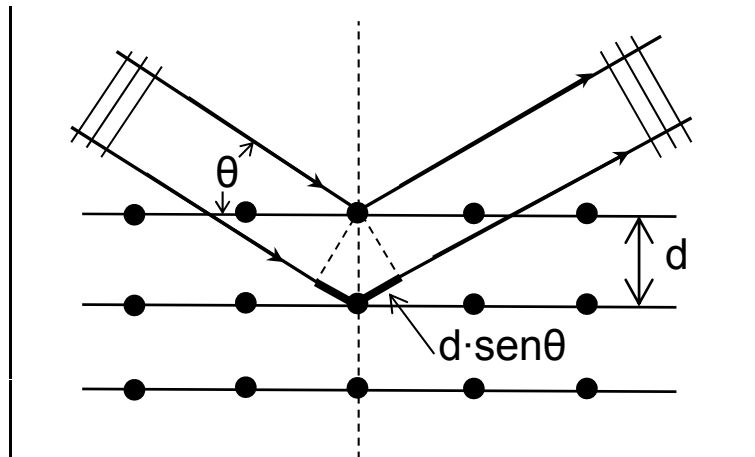
2. Estado amorfo

El estado amorfo se da frecuentemente en los polímeros sintéticos:

- La mayoría de los polímeros sintéticos son 100% amorfos.
- Los polímeros cristalinos tienen partes amorfas y fácilmente se convierten en amorfos por enfriamiento rápido del fundido.
- Los elastómeros son polímeros amorfos en los que existe entrecruzamiento de las cadenas que son deformables por encontrarse en el estado gomoso (por encima de la T_g).

La difracción de Rayos X permite diferenciar fácilmente los tipos de estructuras presentes en un sólido. Los Rayos X al incidir en un sólido con un ángulo θ dan lugar a una difracción descrita por la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

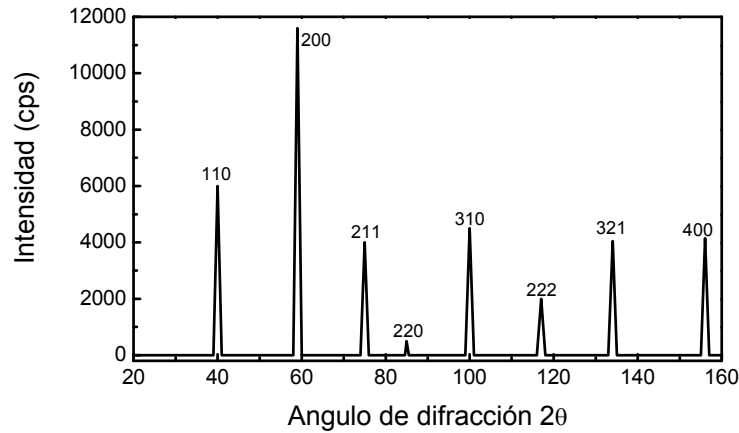


θ : ángulo formado por el rayo incidente y el rayo difractado.

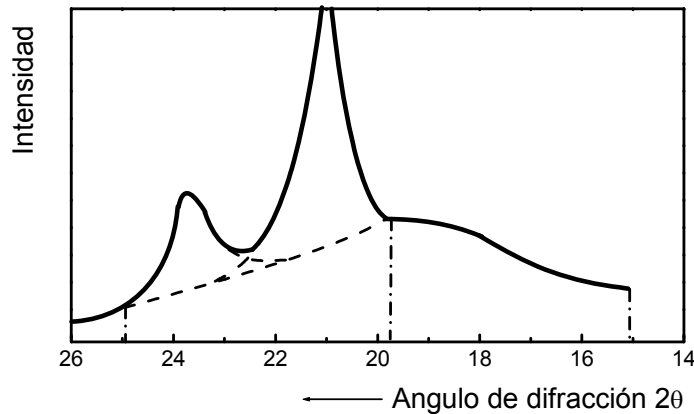
n : índice de difracción.

λ : longitud de onda de la radiación utilizada.

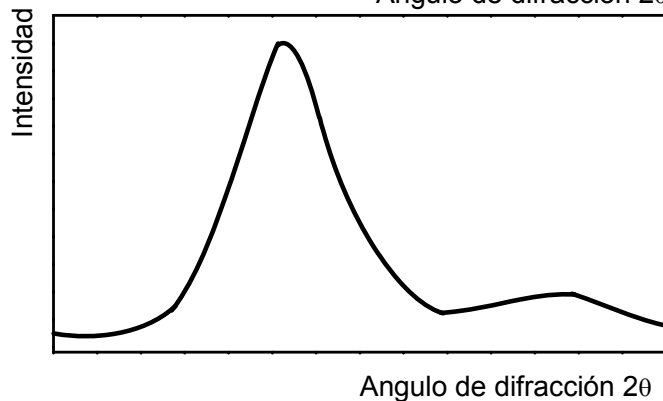
d : distancia entre los planos del cristal.



Los picos de alta intensidad en un difractograma indican que los ángulos tienen un valor característico, reflejo del orden interno. Sólido **crystalino**.

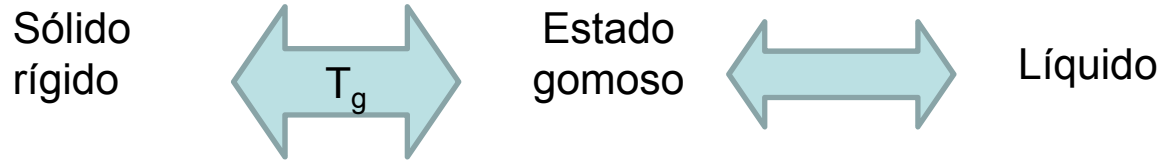


En los **polímeros cristalinos (semicristalinos)** podemos ver cómo los picos, zonas cristalinas, se ensanchan y aparece una contribución amorfa difusa de fondo.



El difractograma de un **polímero amorfo** es similar al de un líquido, no se definen picos debido al desorden del material.

3. Transición vítrea



Transición vítrea es, por tanto, el paso de un vidrio, sólido rígido con desorden interno, a un sólido deformable. Este fenómeno aunque es característico de los polímeros también se observa en sustancias orgánicas (glicerina) e inorgánicas (azufre).

El paso desde el estado vítreo al estado deformable tiene su origen en un modificación en la capacidad de sufrir cambios conformacionales:

$T < T_g$ Las cadenas no poseen energía suficiente para cambiar de conformación.

$T > T_g$ Las cadenas pueden cambiar fácilmente de conformación. Adquieren movilidad.

La transición vítrea implica fuertes cambios de las propiedades del polímero con la temperatura. De forma que la transición vítrea se puede detectar mediante el cambio de propiedades tales como:

- Propiedades mecánicas
- Capacidad calorífica
- Volumen específico
- Índice de refracción

4. Técnicas de medida de la transición vítrea

En la siguiente tabla se resumen las diferentes técnicas que permiten la medida experimental de la transición vítrea por cambio de propiedades físicas de los polímeros:

Propiedad	Técnica	Siglas
Temperatura	Análisis térmico diferencial	DTA
Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido	DSC
Dimensiones	Termodilatometría	TD
Modulo	Análisis Termomecánico	TMA
	Análisis Dinámico-Mecánico	DMTA/DMA
P. Magnéticas	Termomagnetometría	TM
P. Eléctricas	Termoelectrometría	TE
P. Acústicas	Termoacustimetría	TS

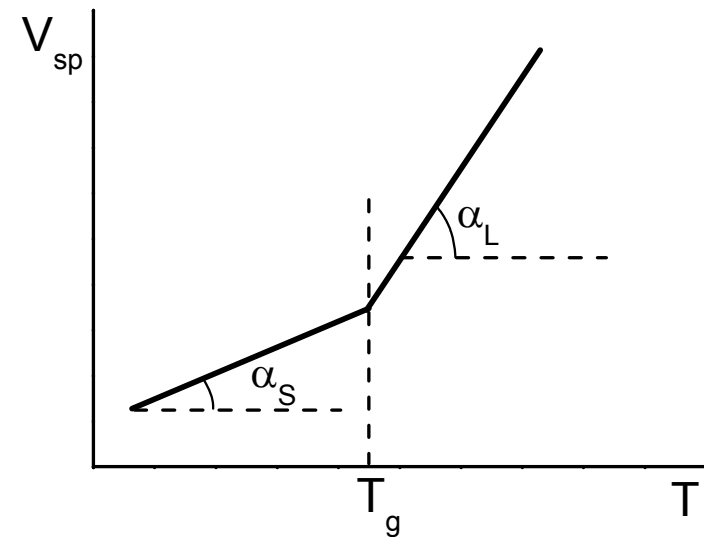
A continuación se examinan algunas de estas técnicas:

Dilatometría capilar o termodilatometría

El volumen específico (v_{sp}) presenta un gran cambio en la temperatura de transición vítrea.

Al llegar a la transición vítrea se observa un cambio de pendiente.

La dilatometría permite calcular el coeficiente de expansión (α), que es diferente para el estado vítreo (α_s) y para el gomoso (α_L).



$$\alpha = \frac{1}{v_{sp}} \left(\frac{\partial v_{sp}}{\partial T} \right)_p$$

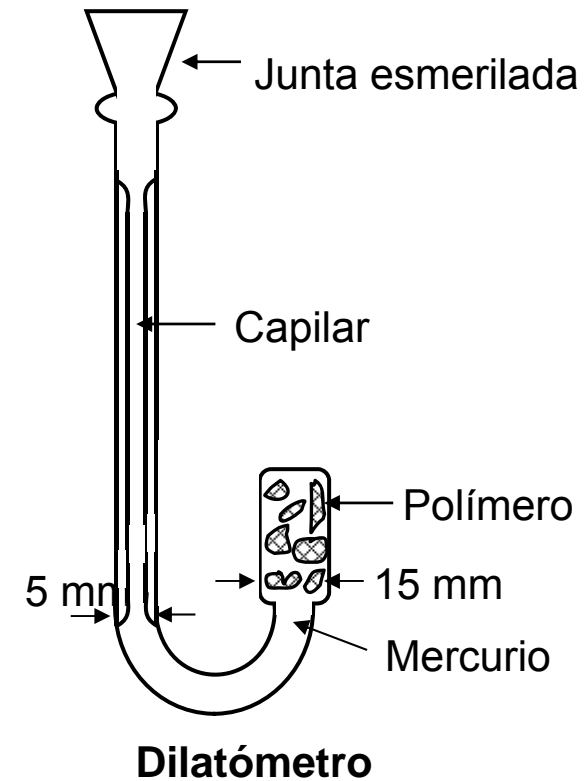
Un dilatómetro está formado por un bulbo y un capilar. El capilar tiene una serie de divisiones que permiten medir los cambios de volumen específico.

Para medir los cambios de volumen se introduce una muestra de polímero en el bulbo, se hace vacío y, posteriormente, se rellena con mercurio.

El mercurio es inerte al polímero y tiene un volumen específico conocido en función de la temperatura.

Todo el sistema se introduce en un baño termostático. Una vez calibrado el dilatómetro, se varía la temperatura y se mide la variación de volumen de la muestra + mercurio.

Dado que la variación del mercurio frente a la temperatura es conocida, se puede determinar la variación del volumen específico de la muestra.



Técnicas calorimétricas

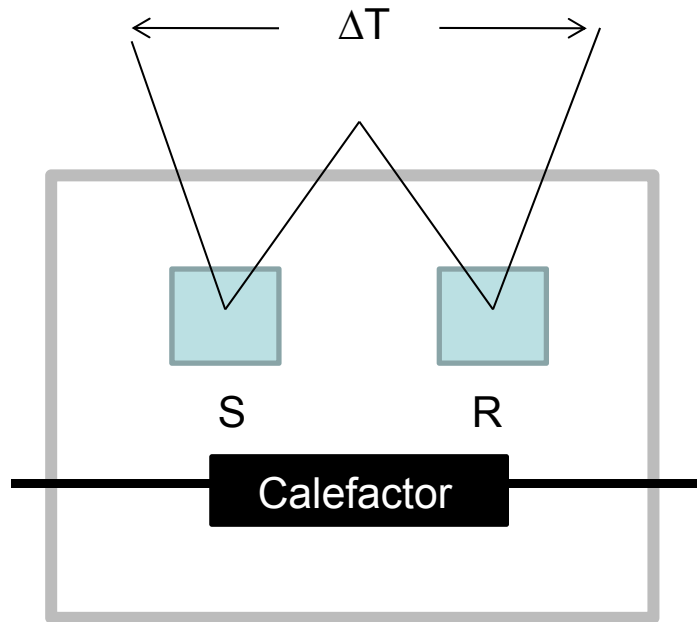
A continuación se analizan brevemente dos de las técnicas calorimétricas más empleadas: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico diferencial (DTA).

La base de estas técnicas es un horno que permite un control adecuado de la temperatura de la muestra. Según cómo se obtiene la información se diferencian diferentes técnicas:

- DTA (análisis térmico diferencial)
- DTA Boersma
- DSC (calorimetría diferencial de barrido)

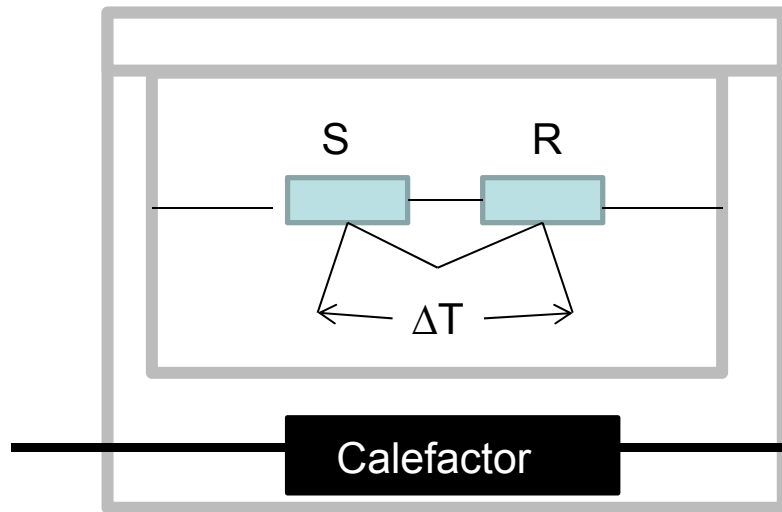
Estos métodos tienen como principales ventajas la rapidez de la medida y la poca muestra necesaria para realizarla.

DTA clásico



Dentro del horno hay un sólo calefactor encargado de calentar dos cavidades, la de la muestra (S) y la de una referencia (R). Cada cavidad tiene su correspondiente termopar embebido, y se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

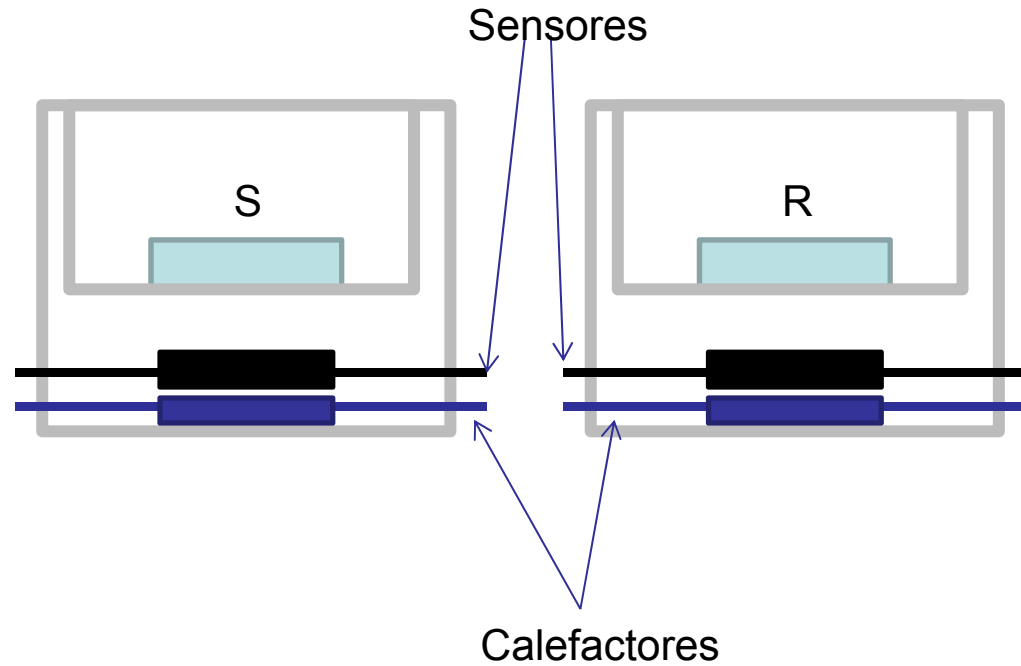
Esta técnica no es muy utilizada en polímeros debido a la dificultad de calibración.



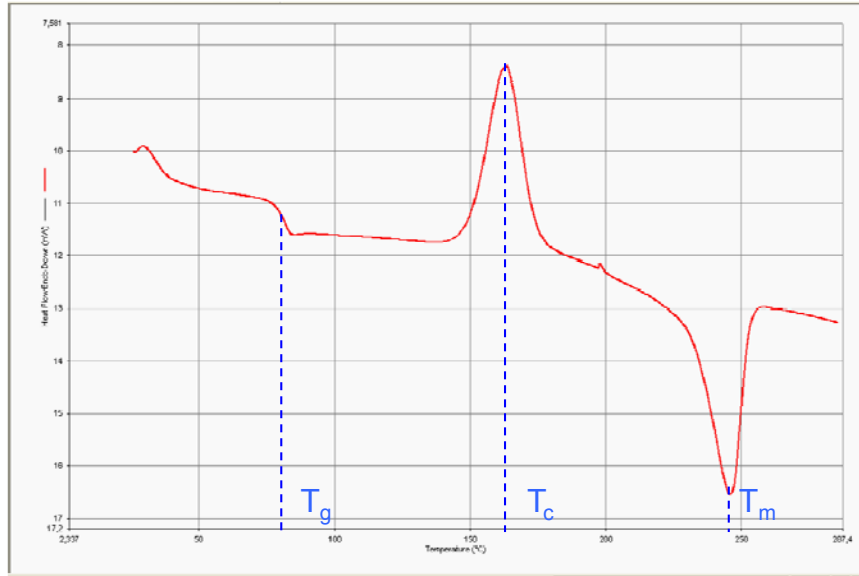
DTA BOERSMA

En este caso también el horno consta de un solo calefactor, pero tanto la muestra (S) como la referencia (R) se encuentran en la misma cavidad, en dos crisoles diferentes. El equipo mide la diferencia de temperatura entre los crisoles.

DSC



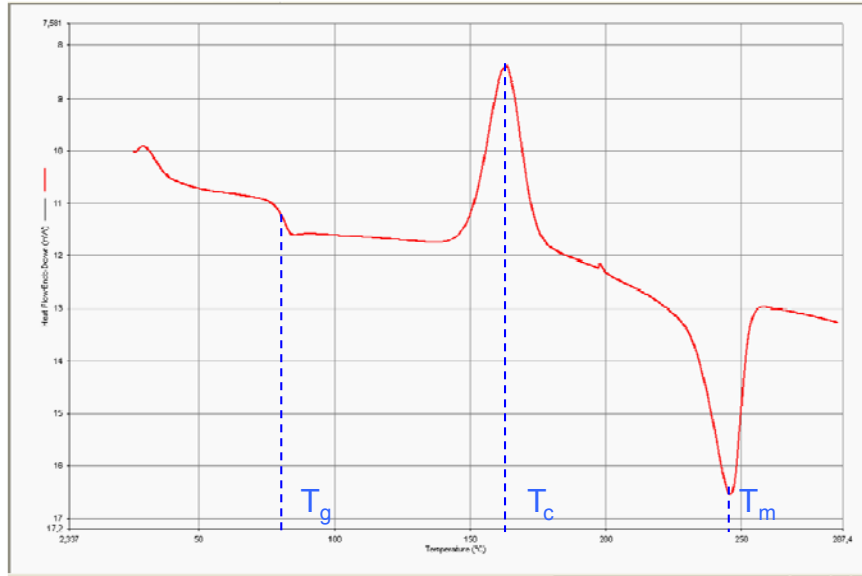
En este caso no hay un sólo horno, si no que tanto la muestra (S) como la referencia (R) cuentan con su propio horno, con su calefactor y con su sensor. En este caso no se mide la diferencia de temperatura entre muestra y referencia si no que lo que se mide es el flujo de calor neto hacia la muestra para mantener ambas a igual temperatura.



¿Qué información se obtiene de una curva DSC?

A partir de un termograma DSC se puede obtener la siguiente información:

- Temperatura de la transición: vítrea (T_g), cristalización (T_c), fusión (T_m).
- Sentido de la transición o transformación (endotérmica o exotérmica).
- Cambios de calor específico.
- Intensidad de la transición.
- Rapidez de la transición.
- Calor puesto en juego en la transición.



Factores que afectan a los termogramas

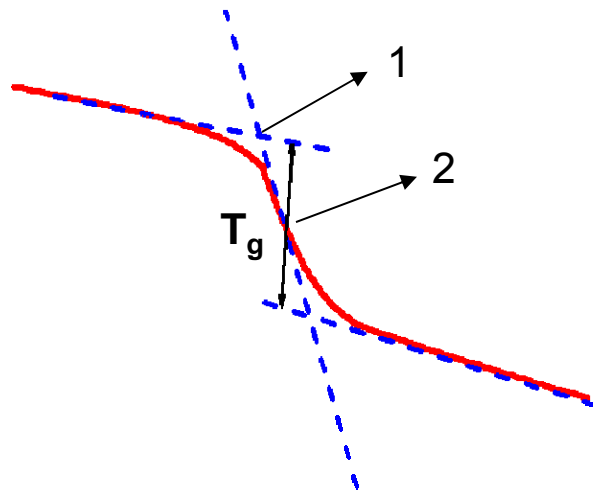
Ciertos factores pueden afectar a los termogramas de DSC :

- Velocidad de calentamiento.
- Geometría de los crisoles.
- Tamaño de la muestra (peso, homogeneidad...).
- Empaquetamiento de la muestra.
- Tratamiento térmico previo de la muestra (historial térmico).
- Atmósfera bajo la que se realiza el experimento.

¿Cómo determinar el valor de T_g por DSC?

La transición vítrea se corresponde con un cambio de la capacidad calorífica del polímero originado por un cambio en la capacidad de pasar de una conformación a otra, y se observa como un salto en la línea base del termograma.

Existen diferentes criterios para tomar el valor de T_g :

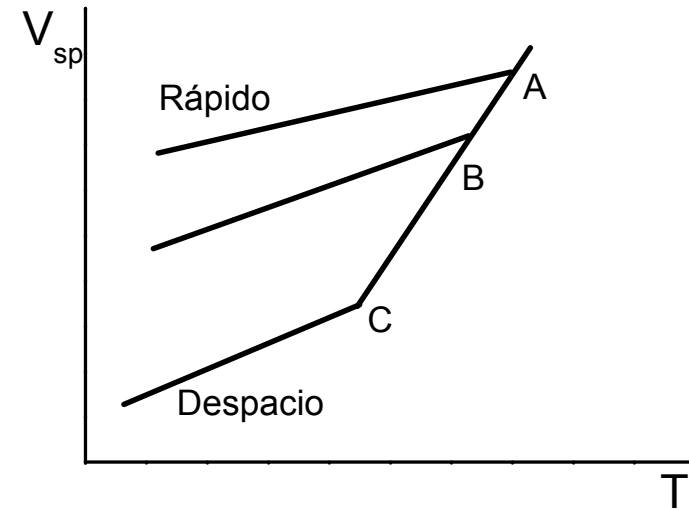


1) Temperatura umbral (onset). Consiste en extrapolar la línea base antes de la transición y la línea base durante el salto (tangente a la curva), el corte de ambas rectas es la T_g .

2) Temperatura mitad de la ΔC_p . Consiste en extrapolar la línea base antes, durante y después del salto. La bisectriz de la línea que une los dos puntos obtenidos es la T_g .

3) Temperatura en el punto de inflexión de la curva. Consiste en derivar la curva y determinar el punto de inflexión de la misma, que es la T_g .

La temperatura a la que se da la transición vítrea es función del proceso calentamiento/enfriamiento al que haya estado sometida la muestra.



En una muestra semicristalina, cuanto mayor es la parte cristalina, la medida de la T_g es más difícil.

- 1) Si se enfría rápido, no le da tiempo a cristalizar y la muestra será amorfa.
- 2) Si se enfría despacio, se da una cristalización ($A \rightarrow C$) y el volumen específico disminuye rápidamente.

5. Teorías sobre la transición vítrea

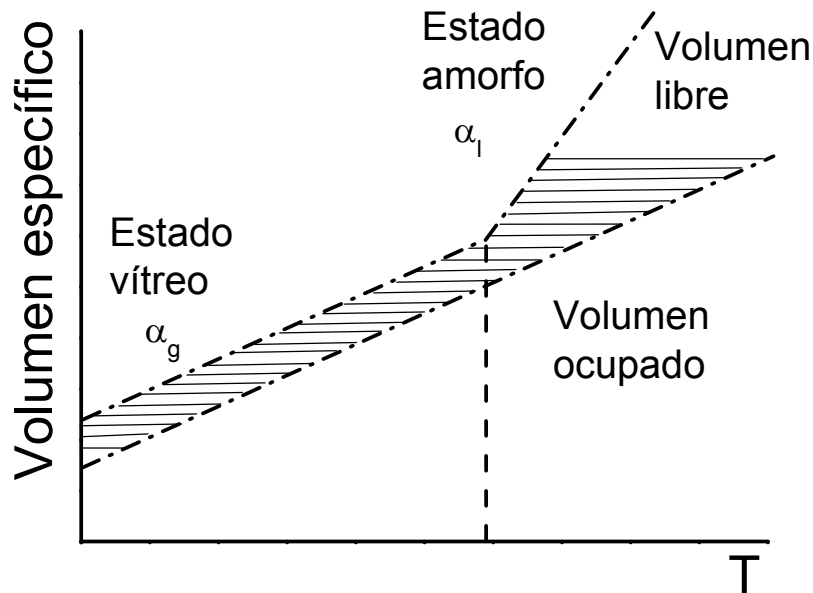
No existe una teoría unificada para explicar la transición vítrea, sino teorías parciales:

- Volumen libre
- Tratamiento Cinético
- Tratamiento Termodinámico

5.1. Volumen libre

Esta teoría analiza cómo evoluciona el volumen libre (no ocupado por las moléculas, volumen vacío) durante el proceso de la transición vítrea. El volumen libre se relaciona directamente con la movilidad de las cadenas y la capacidad de cambiar de conformación.

En la figura se representa el volumen ocupado por un polímero frente al volumen específico.



El volumen total, V , $V = V_0 + V_f$

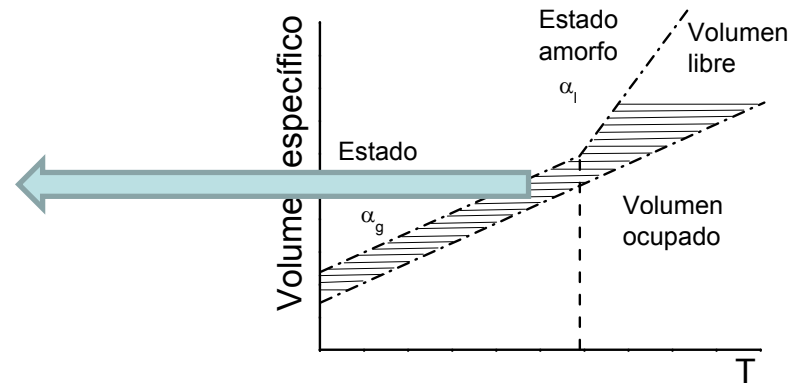
Dónde, V_0 es el volumen físico ocupado por las cadenas, y V_f es el volumen libre.

Por debajo de la T_g el volumen libre es casi constante, V_f^* .

Por encima de la T_g V_f aumenta y cuanto mayor es la temperatura, mayor es V_f , es decir mayor es la movilidad.

Si la temperatura es próxima a la T_g se cumple:

$$V_f = V_f^* + (T - T_g) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$



Dividiendo la expresión anterior por V , se obtiene la expresión para la fracción de volumen libre, f :

$$f = \frac{V_f}{(V_0 + V_f)} \approx \frac{V_f}{V_0} \quad (V_0 \gg V_f) \quad \longrightarrow \quad f = f_g + (T - T_g)\alpha_f$$

$$\alpha_f = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Coeficiente de expansión del volumen libre

Por debajo de la T_g generalmente en polímeros:

$$f_g = 0,025 \text{ y } \alpha_f = 4,8 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$$

Las teorías del volumen libre relacionan f con la movilidad de las cadenas, medida a través de la viscosidad del polímero (η).

La ecuación de Doolittle relaciona la viscosidad y el volumen libre:

$$\eta = Ae^{\left(\frac{B V_o}{V_f}\right)} \quad \longrightarrow \quad \ln \eta = \ln A + \frac{B}{f}$$

A y B son constantes.

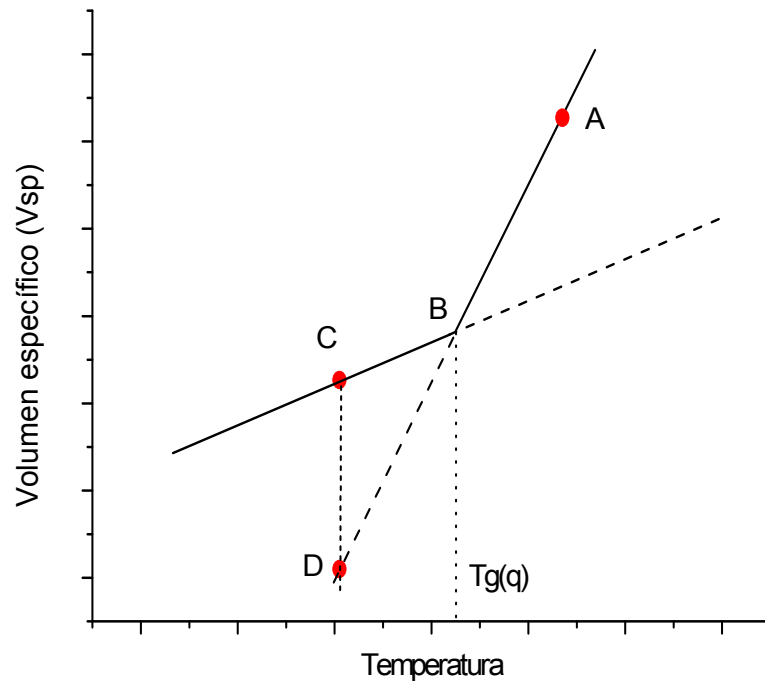
5.2. Teoría Cinética

El estado vítreo de un polímero no es un estado de equilibrio termodinámico



Las propiedades varían con el tiempo

Esta teoría no considera la transición vítrea como una transición termodinámica, sino como un proceso cinético. La T_g depende de la velocidad de calentamiento/enfriamiento.

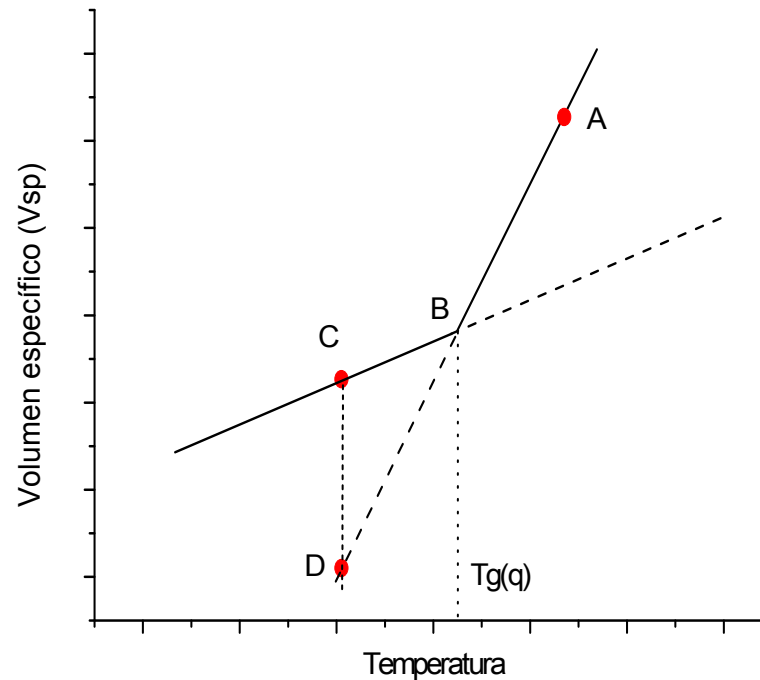


Un polímero en la posición A tiene cierta movilidad, que disminuye al enfriarlo hasta el punto C.

Una vez que se encuentra el polímero a temperatura C, si se deja el sistema en condiciones isotermas durante un periodo de tiempo suficientemente largo el volumen específico se continúa reduciendo hasta llegar al punto D. Ese punto es la extrapolación desde el punto A, línea de equilibrio. El tiempo es tan largo que se puede suponer que es un estado de equilibrio, pero en realidad no lo es. A temperaturas muy bajas el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio es muy alto.

De C-D las cadenas cambian lentamente de conformación (y de entalpía) hacia las conformaciones de mínima energía. Esta variación isoterma del volumen libre y de la entalpía se denomina **envejecimiento físico**.

El envejecimiento físico influye en la resistencia al impacto de los polímeros por lo que es de gran importancia en la industria.



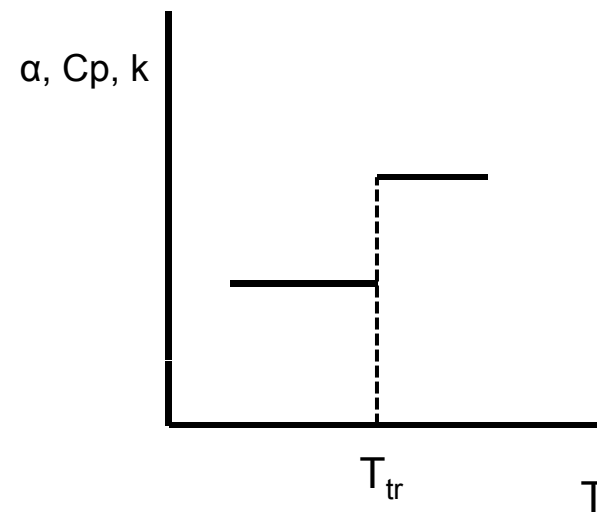
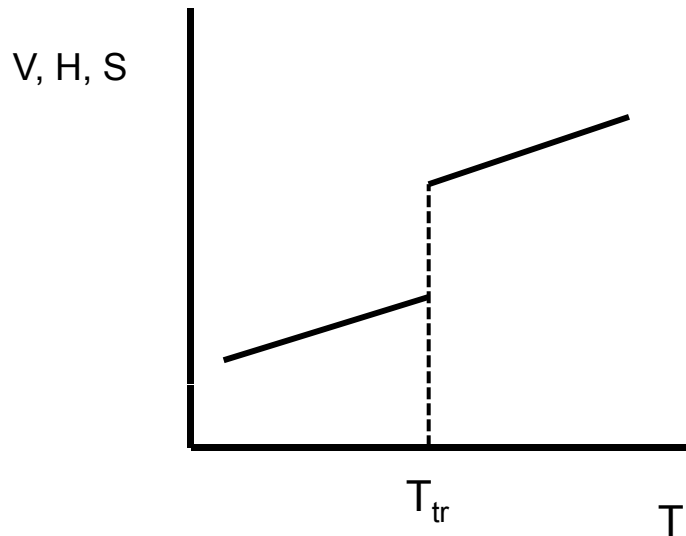
5.3. Teoría Termodinámica

Esta teoría estudia la transición vítrea como si se tratara de un cambio de fase termodinámico. Ehrenfest propuso la siguiente clasificación de las transiciones termodinámicas.

Transiciones de primer orden

A lo largo de la transición la Energía libre de Gibbs es continua y sus primeras derivadas son discontinuas. (C_p capacidad calorífica; k compresibilidad; α coeficiente de expansión térmica).

$$\partial G = -S \partial T + V dP \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$



Transiciones de segundo orden.

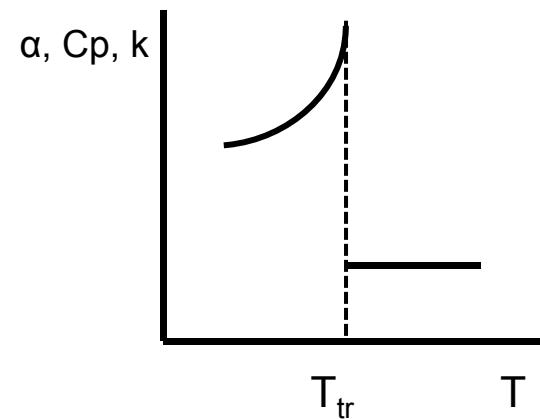
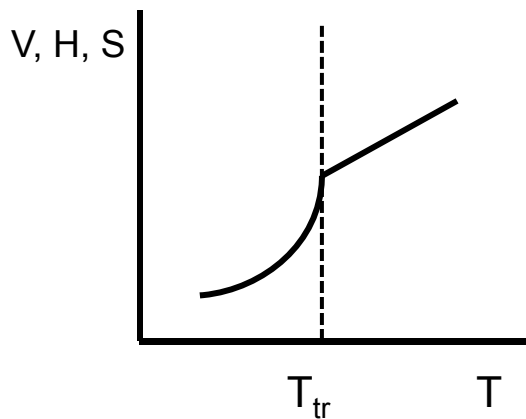
A lo largo de la transición la Energía libre de Gibbs es continua y sus primeras derivadas son continuas, pero las segundas derivadas son discontinuas.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial \frac{1}{T}}\right)\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = -\kappa V$$

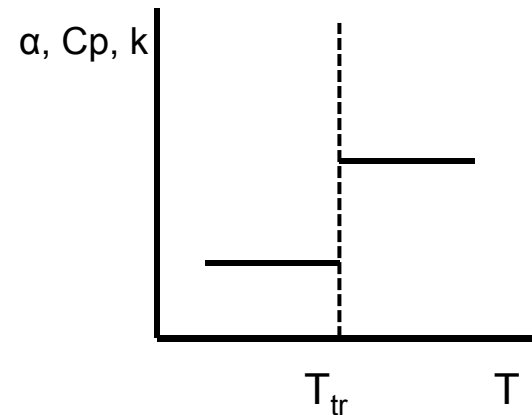
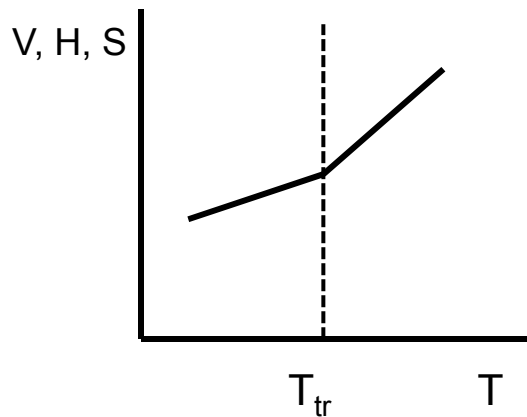


Transición vítrea

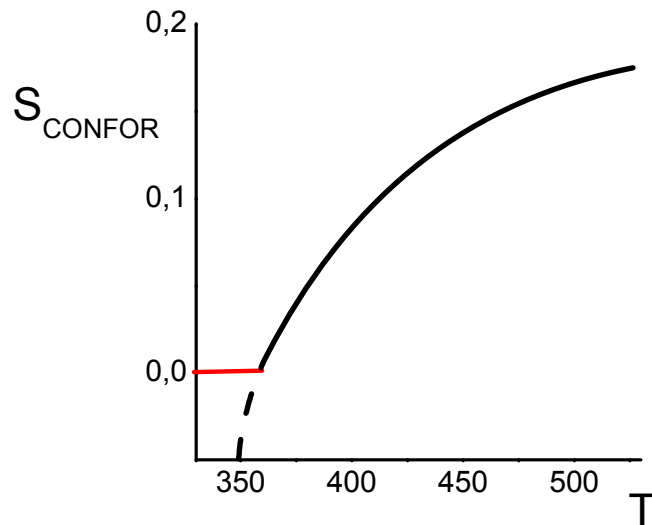
Analizando la transición vítrea se puede ver que no hay discontinuidad en la primera derivada de la energía libre de Gibbs, hay un cambio de pendiente pero permanece continua y sin embargo sí la hay en las segundas derivadas. La transición vítrea cumple las características de una transición de segundo orden.

Sin embargo, como se ha visto, la transición depende de la velocidad de calentamiento/enfriamiento, por lo que no es una transición de segundo orden propiamente dicha, si no que se puede considerar como una pseudo-transición de segundo orden.

Por lo tanto, tiene tanto **comportamiento cinético como termodinámico**.



Una de las teorías termodinámicas más importantes es la Teoría de Gibbs-DiMarzio



Si la velocidad de enfriamiento es infinitamente pequeña el material puede llegar al equilibrio en cada temperatura y, por lo tanto, el sólido amorfo puede llegar a un equilibrio verdadero.

En este caso se puede decir que existe una verdadera transición termodinámica de segundo orden.

El número de conformaciones posibles para la cadena decrece al decrecer la temperatura, hasta llegar a una temperatura ideal en la que solamente es posible una conformación y su entropía conformacional es cero.

Esa temperatura ideal que denominaremos como T_2 no se puede obtener de manera experimental, pero se puede aproximar a partir de la Teoría de Volumen Libre.

A esa velocidad de enfriamiento infinitamente lenta, cuando el material llega a esa temperatura de equilibrio T_2 el volumen libre es cero, por lo que no hay espacio para que se produzcan saltos conformacionales. Entonces:

$$f_T = f_g + \alpha_f (T - T_g)$$

Teniendo en cuenta que cuando $T = T_2$ entonces $f_T = 0$:

$$0 = f_g + \alpha_f (T_2 - T_g)$$

Recordando que generalmente $f_g = 0,025$ y $\alpha_f = 4,8 \times 10^4 \text{ K}^{-1}$, entonces:

$$T_2 \approx T_g - 50$$

Es decir que la hipotética temperatura de transición vítrea en condiciones de equilibrio estaría a unos 50°C por debajo de la T_g obtenida experimentalmente.

6. Factores que afectan la T_g .

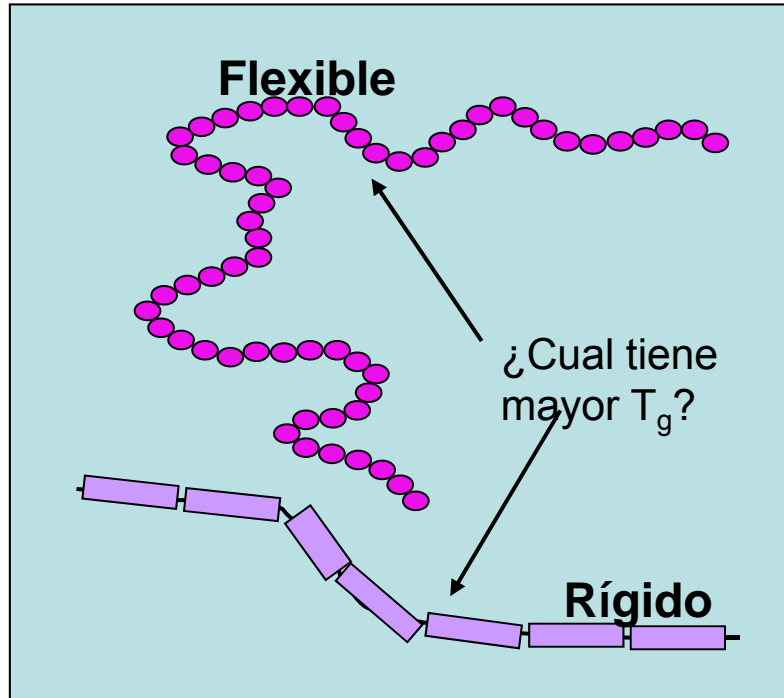
6.1. Estructura química

Dado que la transición vítrea se produce cuando el polímero adquiere capacidad de cambiar de conformación, la temperatura a la que tiene lugar esta transición está condicionada por su estructura química:

- Tipos de enlaces
- Volumen de los grupos sustituyentes

Los factores relacionados con la estructura química de los que depende directamente la T_g son:

- La flexibilidad de la cadena
- Las interacciones intermoleculares entre las cadenas



Flexibilidad

La **flexibilidad** es un factor muy importante en la transición vítrea. Aquellas cadenas poliméricas que sean más flexibles tendrán una temperatura de transición vítrea más baja.

Interacciones intermoleculares

Las interacciones moleculares tienen gran importancia cuando los polímeros son polares. Así, cuando hay grupos polares en las cadenas de polímero la T_g aumenta significativamente, dado que cuanto más polares sean dichos grupos mayor será el número de interacciones entre las cadenas y, por tanto, menor su movilidad.

Nombre	Grupo lateral	T_g (°C)
Polietileno	H	-85
Polipropileno	CH ₃	-20
Poli(alcohol vinílico)	OH	85
Poli(cloruro de vinilo)	Cl	81
Poliacrilonitrilo	CN	105
Poli(acetato de vinilo)	OCOCH ₃	28

Nombre	Unidad Repetitiva	T _g (°C)
Polidimetilsiloxano	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---Si---} \\ \qquad \quad \\ \text{CH}_3 \qquad \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	-123
Polietileno	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)_n$	-93
Poli(óxido de etileno)	$\left(\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---} \right)_n$	-67
Poli(óxido de fenileno)	$\left(\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---O---} \right)_n$	83
Poli(p-xilileno)	$\left(\text{---} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \right)_n$	~ 280

Como ya se ha mencionado con anterioridad (Tema 2) la estructura del polidimetilsiloxano (Si-O) es más flexible, lo que hace que su T_g sea muy baja (-123°C).

El polietileno también es muy flexible, sin embargo, su T_g no es tan baja (-93°C) ya que es un polímero semicristalino con un porcentaje de zona amorfa pequeño.

Por su parte, el poli(óxido de etileno) también es muy flexible (enlaces C-O) aunque ligeramente menos que el polietileno, y por ello su T_g es mayor (-67°C).

Si se introducen elementos rígidos, como pueden ser los grupos fenilos, la flexibilidad de la cadena disminuye con lo que la T_g aumenta, como es el caso del poli(óxido de fenileno) y poli(p-xilileno).

Sustituyentes laterales

Nombre	Grupo lateral	T _g (°C)
Polietileno	H	-85
Polipropileno	CH ₃	-20
Poli(but-1-eno)	C ₂ H ₅	-24
Poli(pent-1-eno)	C ₃ H ₇	-40
Poli(hex-1-eno)	C ₄ H ₉	-50
Poli(4-metil pent-1-eno)	CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	29

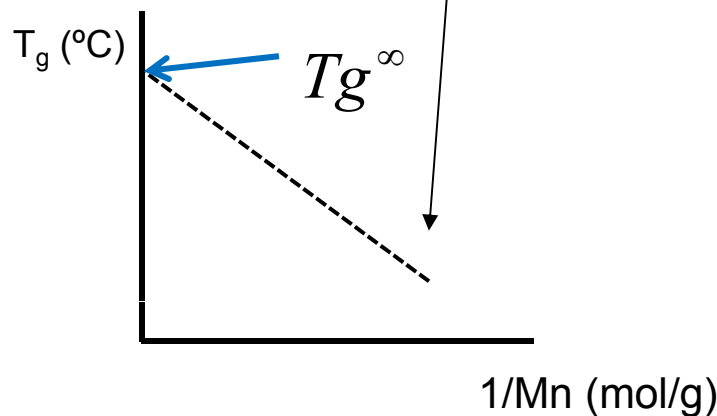
Los sustituyentes laterales limitan la rotación de la cadena, por lo que a medida que aumenta el volumen de esos grupos aumenta la T_g. Sin embargo, cuando dicho sustituyente es lineal, a pesar de que en un principio la T_g aumenta, a medida que la cadena alifática lineal aumenta de tamaño, la T_g del polímero disminuirá. Es decir, los sustituyentes lineales y largos aumentan la flexibilidad de la cadena y el volumen libre, de forma que disminuyen la T_g. Los grupos sustituyentes rígidos y de gran volumen aportan rigidez a la cadena, por lo que su T_g será más alta.

Simetría

Si los polímeros tienen dos sustituyentes laterales y éstos además son simétricos, la T_g disminuye con respecto a los que no lo son.

Aumento de la T_g	Disminución de la T_g
Grupos que aumentan la rigidez de la cadena principal.	Grupos que aumentan la flexibilidad de la cadena
Grupos laterales rígidos y de gran volumen	Grupos laterales flexibles
Interacciones intermoleculares	Sustituyentes simétricos

Nombre	Mn	T _g (°C)
Estireno	104	-134
Dímero	208	-104
Trímero	312	-40
PS	600	-40
PS	2000	40
PS	4000	62
PS	17000	86
PS	37000	94
PS	110000	100



6.2. Peso molecular

Existe una relación entre el peso molecular del polímero y su T_g. Al aumentar el peso molecular lo hace también la T_g. Sin embargo, esa dependencia es más significativa en los pesos moleculares bajos, ya que para pesos moleculares en torno a 100.000 la T_g se estabiliza. Esta dependencia se puede seguir empíricamente:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{k}{M_n}$$

Siendo T_g^∞ la T_g para un peso molecular infinito, k una constante propia del polímero y M_n el peso molecular promedio en número.

Fox estudió los factores que afectan a la T_g cuando el peso molecular disminuye, atribuyendo la dependencia entre el peso molecular y la T_g a la influencia de los grupos finales de las cadenas. Basándose en la idea de que los grupos finales de las cadenas tienen mayor volumen libre que los grupos centrales de las cadenas llegó a deducir la siguiente expresión teórica que justifica la relación empírica anterior:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{2\rho N_a \theta}{\alpha_f M_n} \quad \text{Ecuación de FOX}$$

Siendo ρ la densidad del polímero, θ la fracción de volumen libre correspondiente a los grupos finales, α_f el coeficiente de expansión de volumen libre, y el 2 corresponde al número de grupos finales presentes en la cadena.

6.3. Ramificación

Los polímeros ramificados flexibles son aquellos en los que sus ramas aportan volumen libre al sistema separando las cadenas y haciéndolas más móviles, con lo que la T_g disminuye.

Cuando se presentan esas condiciones se puede determinar teóricamente la T_g mediante modificación de la ecuación de Fox. Así, considerando que cada rama de la cadena aporta un grupo final con más volumen libre, se llega a deducir la siguiente expresión:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{y\rho Na \theta}{\alpha_f Mn}$$

Siendo “y” el número de finales de cadena presentes en la cadena (cada rama aporta un final de cadena).

Sin embargo, si el número de ramificaciones es muy elevado, la cadena perderá movilidad haciendo aumentar la T_g .

6.4. Entrecruzamiento

Cuando las cadenas se encuentran entrecruzadas formando una red su movilidad se reduce. Además, las cadenas están más próximas y el volumen libre disminuye. Todo ello hace que la T_g aumente.

Los polímeros termoestables son polímeros muy entrecruzados, por lo que tienen una T_g tan alta que en muchos caso no se puede observar dado que se degradan antes de alcanzarla.

No es fácil relacionar el grado de entrecruzamiento y la T_g , ya que todos los enlaces presentes en la red no tienen por qué ser iguales.

Cuando el entrecruzamiento no es muy elevado se observa una dependencia lineal entre la T_g y el grado de entrecruzamiento,

6.5. Tacticidad

La tacticidad proporciona diferente capacidad de movimiento a las cadenas siendo también un factor que afecta a la T_g , Sin embargo, es muy difícil de sistematizar. Así por ejemplo, en el caso de los poliacrilatos no hay una gran variación con la tacticidad, mientras que el polimetacrilato atáctico tiene mayor T_g que el isotáctico, lo que en este caso se atribuye a las diferentes barreras de potencial de cada una de las ordenaciones.

	Poliacrilatos		Polimetacrilatos	
	Isotáctico	Sindiotáctico	Isotáctico	Sindiotáctico
Metilo	10	8	43	105
Etilo	-25	-22	8	65

6.6. Presión

Uno de los factores externos que más afecta a la T_g es la presión. Así, la variación producida en la T_g debido a los cambios de presión es de gran importancia en los procesos de transformación de la industria del plástico.

Si se analiza la influencia de la presión en la T_g de un polímero desde el punto de vista del volumen libre, al aumentar la presión el volumen libre disminuye y, por lo tanto, la T_g aumenta.

Tomando como referencia las ecuaciones de Ehrenfest para una transición de segundo orden, se puede relacionar la presión y la T_g :

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{\Delta k}{\Delta \alpha} = \frac{TV\Delta \alpha}{\Delta C_p}$$

Dónde κ es el coeficiente de compresibilidad, α el coeficiente de expansión isoterma y C_p el calor específico.

Polímero	T _g	dT _g /dP (K/atm)
Caucho natural	-72	0,024
Poliisobutileno	-70	0,024
Poli(acetato de vinilo)	25	0,022
Poli(cloruro de vinilo)	87	0,016
Poliestireno	100	0,031
Poli(metil metacrilato)	105	0,020-0,023

En la tabla se muestran algunos ejemplos de la variación de la T_g de polímero en función de la variación de la presión. Se puede apreciar como para polímeros lineales la variación de la T_g en función de la presión es similar. En general, para la mayoría de los polímeros se cumple que:

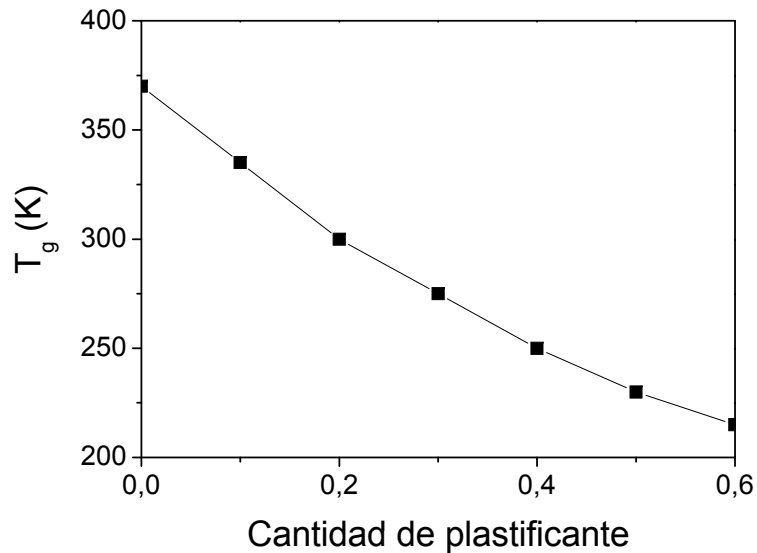
$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{TV\Delta\alpha}{\Delta C_p} \approx 0,02K / atm$$

7. Plastificación

Si a un polímero se le añade una sustancia de bajo peso molecular, miscible y de alta temperatura de ebullición, ésta aportará volumen libre al polímero separando las cadenas e incluso bloqueando las interacciones intermoleculares, de este modo la movilidad de las cadenas aumenta y la T_g disminuye. A este proceso se le denomina **plastificación**.

Existen también sustancias con el efecto contrario, los antiplastificantes, los cuales aportan rigidez a las cadenas y/o potencian las interacciones intermoleculares.

En la figura se presenta una simulación del efecto del plastificante sobre la T_g de una hipotética muestra de PVC.



La T_g de la muestra se puede predecir a partir de teorías del volumen libre:

$$Tg = \frac{kw_1Tg_1 + w_2Tg_2}{kw_1 + w_2} \quad k = \frac{(\alpha_r - \alpha_g)_2}{(\alpha_r - \alpha_g)_1}$$

Siendo α_r el coeficiente de expansión por encima de la T_g , α_g el coeficiente de expansión por debajo de la T_g , 1 corresponde al polímero y 2 al plastificante.

Entre los plastificantes más utilizados se encuentran los ftalatos, fosfatos, ésteres de ácidos grasos y glicoles, entre otros. Todos los plastificantes no tienen el mismo efecto, dependiendo de su estructura el plastificante rebaja la T_g en un grado u otro.

Los plastificantes pueden acarrear algunos problemas a las muestras de polímero, como pueden ser su migración hacia la superficie o su disminuir su estabilidad térmica.