

Materia de grado y/o doctorado

Nombre de la materia

Transición vítrea y procesos de relajación en polímeros y materiales complejos

Profesores

Silvina Cervený / Gustavo Ariel Schwartz

Destinado a

Estudiantes de grado o doctorado en Física, Química, Biología, Ciencia y/o Tecnología de los Materiales, Ingeniería

Duración del curso

Curso intensivo de cuatro semanas con carga horaria equivalente a un cuatrimestre
(Cuatro horas por día – Total = 80 horas)

Régimen de aprobación

Trabajos prácticos – Examen final – Monografía

Lugar

Departamento de Física – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Pabellón 1 – Ciudad Universitaria

Fecha

Primer Cuatrimestre - 2019
Fecha tentativa: 8 de abril al 3 de mayo

Financiación solicitada

Se solicita financiación para cubrir los gastos de pasaje, alojamiento y viáticos (para una persona)

Motivaciones del curso

La mayoría de los líquidos pueden ser superenfriados por debajo de su temperatura de fusión evitando la cristalización, siempre que la velocidad de enfriamiento sea mayor que la de nucleación. Cuando los líquidos están en el estado superenfriado se puede considerar que forman un sólido no cristalino (amorfo) denominado *vidrio*. El estado vítreo es un estado sólido de la materia, en el que las partículas que lo conforman carecen de una estructura ordenada. Esta característica otorga propiedades muy diferentes a las de un sólido cristalino. En particular, se denomina temperatura de transición vítrea a la temperatura a la cual estos materiales cambian de un estado tipo-líquido (en el que el material fluye) a otro estado tipo-sólido (o vítreo).

En este curso analizaremos diversos sistemas formadores de vidrio (SFV) desde pequeñas moléculas (como el agua) hasta grandes sistemas poliméricos (que forman vidrio muy fácilmente), así como biopolímeros (aminoácidos, péptidos y proteínas) que pueden también estudiarse con los mismos conceptos fenomenológicos que los polímeros sintéticos. Si bien los vidrios tradicionales se han fabricado y utilizado durante milenios, la física que gobierna la transición vítrea está aun lejos de ser completamente comprendida. A pesar del hecho de que los sistemas formadores de vidrio son todos diferentes a nivel molecular, éstos exhiben características fenomenológicas muy similares tales como la dependencia exponencial de la viscosidad con la temperatura o el aumento del tiempo de relajación de los procesos estructurales cuando la temperatura del sistema se acerca a la temperatura de transición vítrea. No existe aún una única teoría que pueda dar cuenta de todas las características de la transición vítrea; sin embargo, algunas teorías permiten explicar diferentes aspectos de este fenómeno. Analizaremos en este curso algunas de estas teorías, sus posibilidades y sus puntos débiles. En particular, analizaremos la teoría de Adam-Gibbs que explica la variación con la temperatura de los procesos de relajación asociados con la transición vítrea a partir de considerar regiones de re-arreglo cooperativo (CRR). La existencia de estas CRR, y la determinación de la longitud de correlación asociada a ellas, puede deducirse a partir del estudio de la dinámica de sistemas formadores de vidrio bajo confinamientos geométricos.

Finalmente, y dada su relevancia tanto académica como tecnológica, estudiaremos también sistemas más complejos tales como: mezclas de polímeros, soluciones acuosas de polímeros y biopolímeros, materiales compuestos y polímeros naturales.

Objetivos del curso

El objetivo principal del curso es que los alumnos se familiaricen con algunos de los problemas más importantes de la materia condensada blanda como son la transición vítrea y los movimientos moleculares (relajaciones) asociados a ella. Para ello, se estudiarán los procesos de relajación en un amplio rango de sistemas que van desde líquidos moleculares simples (agua, glicerol, etc.) hasta biopolímeros, pasando por polímeros sintéticos, mezclas de polímeros y materiales compuestos. Se analizará la dependencia de los tiempos de relajación con la presión, la temperatura y la composición (en el caso de mezclas binarias). Los alumnos tendrán la oportunidad de estudiar tanto la fenomenología asociada con la transición vítrea, como las diferentes teorías utilizadas para explicar diversos aspectos asociados con ésta. El curso también incluye una introducción a la estructura y la dinámica de los polímeros que permitirá comprender los principios físicos que determinan la transición vítrea y los procesos de relajación en estos materiales.

Adicionalmente, el curso tiene como objetivo que los alumnos conozcan algunas de las técnicas experimentales más utilizadas en relación con el estudio de la materia condensada blanda. Estas técnicas permiten caracterizar los materiales poliméricos, como así también la transición vítrea y los diferentes procesos de relajación que tienen lugar en los sistemas formadores de vidrio. En este sentido el análisis de los datos experimentales es otro objetivo importante del curso ya que no sólo no es trivial, sino que en algunos casos es causa de intensos debates y origen de interpretaciones contradictorias.

Programa del Curso

- 1) Introducción a la ciencia de polímeros: desde pequeñas a grandes moléculas. Definición y características. Configuraciones y conformaciones. Arquitectura polimérica. Peso molecular y distribución de pesos moleculares. Familias poliméricas.
- 2) Transiciones de primer y segundo orden. Transición vítrea: características y fenomenología. Factores que afectan la temperatura de transición vítrea (T_g). Sistemas formadores de vidrio.
- 3) Teorías de la transición vítrea. Teoría del volumen libre. Teoría de Adam-Gibbs.
- 4) Movilidad molecular. Escalas temporales y espaciales de los movimientos moleculares. Relaxaciones segmentales. Movimientos cooperativos. Longitud de correlación. Regiones cooperativas (CRR)
- 5) Procesos Debye. Dependencia no exponencial de los tiempos de relajación. Función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). Funciones empíricas (Havriliak-Negami, Cole-Cole, Cole-Davidson y otras).
- 6) Dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación. Ecuación de Arrhenius. Ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Fragilidad.
- 7) Relaxaciones locales. Movimientos de grupos laterales. Relajación de Johari-Goldstein. Transición vítrea en sistemas de bajo peso molecular.
- 8) Técnicas experimentales de caracterización de materiales: a) Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría. b) Espectroscopía infrarroja. c) Dinámica: Espectroscopia dieléctrica. Espectros y funciones de relajación.
- 9) Dinámica molecular en sistemas confinados. Poros y confinamientos uni-, bi- y tri-dimensionales. Interacción con las superficies y longitud de correlación.
- 10) Presión hidrostática como variable de control. Variación de la T_g con la presión hidrostática. Separación de efectos térmicos y volumétricos. Extensión de la teoría de Adam-Gibbs (AG).
- 11) Dinámica de mezclas de polímeros y otros sistemas binarios. Leyes de mezcla. Ley de Fox. Extensión de la teoría de AG para mezclas de polímeros. Efectos de conectividad y no-equilibrio.
- 12) Agua. Cristalización y agua superenfriada. Agua confinada. Soluciones concentradas de polímeros sintéticos. Plastificación. Dinámica de agua en soluciones. ¿Cuál es la T_g del agua?
- 13) Biopolímeros - Aminoácidos, péptidos y proteínas. Clases de aminoácidos. Estructura de las proteínas (el problema del plegamiento). Tipos de proteínas (globulares, fibrosas). Funcionalidad biológica. Soluciones acuosas. Dinámica.

Cronograma

Semana	Día	Tema
1ª	Lunes	Presentación del curso – Introducción a los polímeros
	Martes	Polímeros – Estructura, características y propiedades
	Miércoles	Teorías de la Transición Vítrea – Sistemas formadores de vidrio
	Jueves	Técnicas Experimentales I (DSC / TGA / FTIR)
	Viernes	Fuerzas intermoleculares (enlace covalente, puente de hidrogeno, Van der Waals, dipolo-dipolo, ion-dipolo) Problemas
2ª	Lunes	Dinámica molecular – Relajaciones
	Martes	Técnicas experimentales II (Espectroscopia dieléctrica)
	Miércoles	Espectros – Funciones - Dependencia con la temperatura – VFT
	Jueves	Análisis e interpretación de los datos experimentales
	Viernes	Problemas
3ª	Lunes	El agua superenfriada - El problema de la cristalización Soluciones acuosas de polímeros sintéticos
	Martes	Biopolímeros – aminoácidos y proteínas – niveles de estructura. Agua en sistemas biológicos - Funcionalidad
	Miércoles	Confinamientos físicos (en 1, 2 y 3 dimensiones) - Agua confinada
	Jueves	Otros polímeros naturales (caucho natural, almidón y otros)
	Viernes	Problemas
4ª	Lunes	Movimientos cooperativos - Teoría de Adam-Gibbs
	Martes	Dependencia de la dinámica con la presión y la temperatura
	Miércoles	Dinámica de mezclas de polímeros – Modelos de mezclas
	Jueves	Materiales compuestos y técnicas experimentales avanzadas
	Viernes	Problemas

Bibliografía básica

Donth, E.

The Glass Transition. Springer. 2009

Jones, R.A.L.

Soft Condensed Matter. Oxford University Press, USA. 2002

Angell C.A.

Liquid fragility and the glass transition in water and aqueous solutions

Chemical Reviews 102 (8): 2627-2649, 2002

Debenedetti P.G.; Stillinger F.H.

Supercooled liquids and the glass transition

Nature 410 (6825): 259-267, 2001

Kremer F.; Schonhals A.

Broadband Dielectric Spectroscopy. Springer. 2003

Roland C.M.; Hensel-Bielowka S.; Paluch M.; et al.

Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure

Reports on Progress in Physics 68 (6): 1405-1478, 2005

Schwartz, G.A.; Alegría, A.; Colmenero, J.

Adam-Gibbs based model to describe the single component dynamics in miscible polymer blends under hydrostatic pressure

Journal of Chemical Physics 127(15), 154907, 2007

Schwartz, G.A.; Colmenero, J.; Alegría, A.

Pressure–Temperature Dependence of Polymer Segmental Dynamics. Comparison between the Adam–Gibbs Approach and Density Scalings

Macromolecules, 39(11), 3931–3938, 2006

Angell C.A.

Amorphous water

Annual Review of Physical Chemistry 55: 559-583, 2004

Cervený, S.; Schwartz, G.A.; Bergman, R.; Swenson, J.

Glass transition and relaxation processes in supercooled water

Phys. Rev. Lett. 93 (24), 245702, 2004

Cervený, S.; Mallamace, F.; Swenson, J.; Vogel, M.; Xu, L.

Confined Water as Model of Supercooled Water

Chemical Reviews 116, 7608-7625, 2016

Cervený, S.; Combarro-Palacios, I.; Swenson, J.

Evidence of Coupling between the Motions of Water and Peptides

The Journal of Physical Chemistry Letters 7 (20), 4093-4098, 2016