

**ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERS INDUSTRIALS DE
TERRASSA. UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA.**

**ESTUDIO DE LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL DE
POLIÉSTERES LINEALES MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO**

Memoria presentada por PILAR CORTÉS
IZQUIERDO para optar al grado de Doctora en
Ciencias.

Trabajo realizado en el Departamento de Máquinas y
Motores Térmicos de la Universitat Politècnica de
Catalunya bajo la dirección del Dr. SALVADOR
MONTSERRAT RIBAS.

Terrassa, septiembre, 1994.

A mis padres

El presente trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Termodinámica y Fisicoquímica de la E.T.S.E.I. de Terrassa, de la Universitat Politècnica de Catalunya, bajo la dirección del Dr. Salvador Montserrat Ribas, a quien quiero expresarle mi más sincero agradecimiento por la confianza depositada en mi, y por su apoyo y colaboración en todo momento de la realización y posterior discusión de los resultados obtenidos en el presente estudio.

Agradezco también a todos mis compañeros del Laboratorio el estímulo y ayuda recibida en todo momento, y especialmente a mis compañeras de fatigas Conxita y Gloria por su paciencia y ayuda sobre todo en los momentos difíciles.

Mi reconocimiento a mis padres por haberme ofrecido la posibilidad de hacer unos estudios sin los cuales no hubiese sido posible la realización de esta Tesis, así como su soporte tanto moral como material.

Quiero expresar también mi agradecimiento a:

La Dra. Eulalia Griful y al Dr. Jordi Saludes por su soporte matemático siempre que me ha sido necesario.

Al Dr. Evaristo Riande y al Dr. Julio Guzman, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (C.S.I.C.C.) de Madrid por habernos suministrado parte de los materiales utilizados en este trabajo.

A la empresa La Seda de Barcelona S.A. por habernos cedido el poli(tereftalato de etilenglicol).

Al Laboratorio de Termotècnia de la E.T.S.E.I. de Terrassa por habernos facilitado la utilización de un baño termostatizado a baja temperatura necesario para la realización de

envejecimientos a baja temperatura.

Al Dr. John M. Hutchinson por la revisión y discusión de algunos de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

También quiero agradecer a todas aquellas personas que de una forma u otra han sido un soporte, tanto técnico como afectivo para la realización de la presente Tesis.

Este trabajo se ha podido llevar a término gracias a las ayudas a la investigación recibidas por la CICYT, proyectos n^{os} MAT89-0282 y MAT92-0707.

ÍNDICE

PARTE I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1. Generalidades sobre los polímeros amorfos y semicristalinos.	1
1.1. Polímeros amorfos.	1
1.2. Polímeros semicristalinos.	3
1.2.1. Modelos semicristalinos.	4
1.2.2. Estructura y morfología de los polímeros semicristalinos.	6
1.2.3. Cristalización de los polímeros semicristalinos.	8
2. La transición vítrea y el estado vítreo.	13
2.1. Definición de la transición vítrea.	14
2.2. Factores que afectan la transición vítrea.	17
2.3. Interpretación de la transición vítrea y del estado vítreo.	18
2.3.1. Aspectos cinéticos de la transición vítrea y del estado vítreo.	18
2.3.2. Aspectos termodinámicos de la transición vítrea.	21
2.3.3. Parámetro de orden.	25
2.4. Determinación experimental de la temperatura de transición vítrea.	26
3. La relajación estructural.	29
3.1. Volumen libre y relajación estructural.	30
3.2. Envejecimiento físico y propiedades térmicas.	32
3.3. Características de la relajación estructural.	33
3.4. Cinética de la relajación estructural.	34
3.4.1. Asimetría.	35
3.4.2. No-exponencialidad y efecto memoria.	35
3.4.3. No-linealidad.	37
4. Antecedentes y objetivos del presente trabajo.	41
4.1. Antecedentes.	41
4.2. Objetivos.	42
Bibliografía.	45

PARTE II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5. Materiales utilizados.	49
5.1. Obtención de los poliésteres.	49
5.2. Características y propiedades de los poliésteres.	50
6. Técnicas instrumentales.	57
6.1. El análisis térmico.	57
6.1.1. DSC de flujo de calor.	59

6.1.1.1. Descripción teórica de la técnica DSC de flujo de calor. Ecuación básica.	60
6.1.1.2. Obtención de la señal calorimétrica.	62
6.1.1.3. Factores que afectan las curvas DSC.	65
6.1.2. Termogravimetría.	66
6.1.3. Descripción del equipo experimental.	67
6.1.4. Calibración y errores del equipo de medida.	71
6.2. Densimetría.	72
6.2.1. Descripción del aparato.	73
7. Tratamiento térmico y análisis de las muestras.	77
7.1. Tratamiento y análisis de los polímeros amorfos.	77
7.1.1. Estudios previos.	77
7.1.2. Tratamiento térmico y análisis de las muestras envejecidas isotérmicamente.	81
7.1.3. Tratamiento a distintas velocidades de enfriamiento.	83
7.2. Tratamiento y análisis en el PETP semicristalino.	84
7.2.1. Obtención del PETP semicristalino.	84
7.2.2. Tratamiento térmico y análisis de las muestras de PETP semicristalino envejecidas isotérmicamente.	85
Bibliografía.	87

PARTE III. LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS POLIÉSTERES AMORFOS

8. Resultados experimentales.	89
8.1. Introducción.	89
8.2. Descripción de los poliésteres estudiados.	89
8.2.1. Medidas termogravimétricas y calorimétricas.	89
8.2.2. Evaluación de la temperatura de transición vítrea en los poliésteres amorfos.	96
8.3. Relajación estructural por tratamiento isotérmico a temperaturas por debajo de T_g .	98
8.3.1. Determinación de la entalpía de relajación.	111
8.3.2. Temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico.	122
8.4. Relajación estructural durante el enfriamiento a diferentes velocidades de enfriamiento.	127
9. Cinética de la relajación estructural.	133
9.1. Introducción.	133
9.2. Aplicación del modelo de un único parámetro. Evaluación del tiempo de relajación efectivo.	139
9.2.1. Cálculo de $\phi(t_a)$.	142
9.2.2. Cálculo de τ_{ef} .	151
9.2.3. Determinación de los parámetros cinéticos: Δh_{ap} , A y C.	158
9.3. Aplicación del modelo multiparámetro KAHR. Evaluación de los parámetros cinéticos.	160
9.3.1. Energía de activación .	160

9.3.1.1. Cálculo de la temperatura ficticia, T_f .	163
9.3.1.2. Evaluación de la energía de activación, Δh^*	166
9.3.2. Factor preexponencial, $\ln A$.	170
9.3.3. Parámetro de estructura o de no-linealidad, x .	172
9.3.3.1. Cálculo del parámetro x a partir de la muestras envejecidas isotérmicamente.	175
9.3.3.2. Evaluación del parámetro x a partir de los ciclos intrínsecos a distintas velocidades de enfriamiento.	181
9.3.4. Evaluación del parámetro de no-exponencialidad, β .	186
9.4. Discusión general de los resultados obtenidos en los poliésteres amorfos.	195
Bibliografía	205

PARTE IV. ENVEJECIMIENTO FÍSICO EN EL PETP SEMICRISTALINO.

10. El envejecimiento físico en el PETP semicristalino.	211
10.1. Introducción.	211
10.2. Resultados experimentales.	213
10.2.1. La transición vítrea en el PETP semicristalino.	213
10.2.2. Envejecimiento físico en el PETP semicristalino. Curvas DSC.	214
10.2.3. Capacidad calorífica máxima.	222
10.2.4. Temperatura del máximo del pico endotérmico.	227
10.3. Discusión de los resultados obtenidos.	230
Bibliografía.	237

PARTE V. CONCLUSIONES

Conclusiones.	239
---------------	-----

APÉNDICES

Apéndice 1.	245
Apéndice 2.	247

PARTE I
INTRODUCCIÓN
Y OBJETIVOS

1. GENERALIDADES SOBRE LOS POLÍMEROS AMORFOS Y SEMICRISTALINOS

1.1. POLÍMERO AMORFO

Las características más importantes que presenta un polímero amorfo son: Ausencia de temperatura de fusión y aparición de una dispersión difusa en los diagramas obtenidos por la técnica de la difracción de rayos X.

La interpretación de este hecho radica en que un polímero amorfo muestra la característica de que sus cadenas se encuentran desordenadas presentando una morfología denominada "ovillo al azar" u "ovillo estadístico", figura 1.

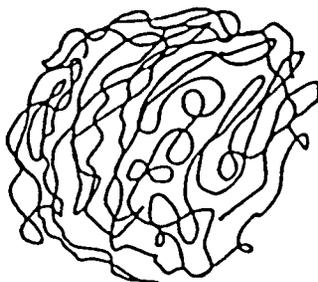


Figura 1. Modelo del ovillo estadístico en un polímero amorfo

En esta morfología el polímero es un conglomerado de cadenas entrelazadas y mal empaquetadas y un espacio extra, vacío, denominado "volumen libre".

Dado que los sistemas poliméricos abarcan gran número de átomos, que las uniones entre dichos átomos son uniones covalentes y que las cadenas se encuentran enmarañadas y enrolladas entre sí, la resistencia que presentan dichos sistemas poliméricos al movimiento es considerable.

Los movimientos de traslación en un sistema polimérico se pueden justificar si se

considera al polímero como un serie de unidades cinéticas, de unos 15 a 30 átomos de la cadena principal, donde cada una de dichas cadenas se mueve de forma independiente ocasionando los movimientos cooperativos de un número de átomos de la cadena consecutivos (Cowie, 1991).

En el movimiento de las moléculas de polímero, éstas pueden arrastrar a otras siendo importante el efecto que sobre dicho movimiento ocasiona la longitud de la cadena principal, Z (número de átomos en la cadena principal).

Bueche (Bueche, 1962)) define un valor de Z crítico, Z_c , llamado longitud de la cadena crítica, que depende del tipo de polímero, y separa muy claramente entre el movimiento de cadenas con valores de Z inferiores a Z_c , y la relativa inmovilidad que presentan las cadenas con un valor de Z superior a Z_c .

La justificación del movimiento en las cadenas con valores de Z superiores a Z_c ha sido propuesta por Gennes con su modelo de la reptación sobre el desplazamiento de defectos (Gennes, 1979).

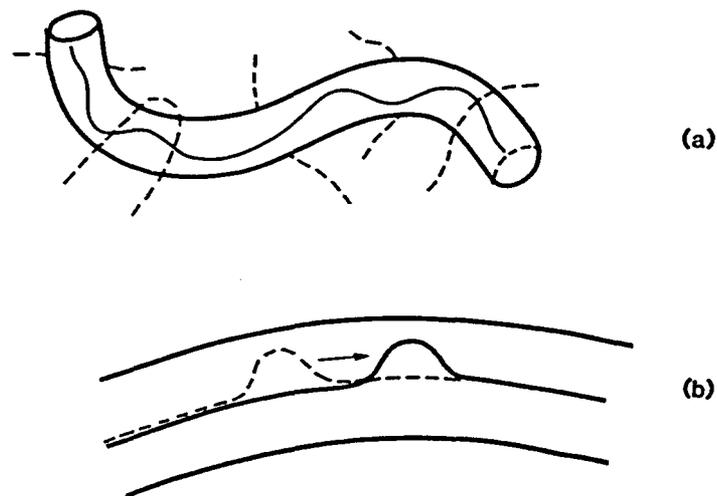


Figura 2. (a) Esquema de una cadena de polímero situada dentro de un hipotético tubo. (b) Movimiento de un defecto a lo largo de la cadena (Gennes, 1979).

En este modelo se asume que la cadena se encuentra contenida dentro de un hipotético tubo que se sitúa inicialmente en una malla tridimensional por lo que la cadena

dentro del tubo se encuentra enmarañada con otras cadenas, figura 2. (a). El movimiento de la cadena se produce por la formación de un plegamiento de la cadena, también denominado defecto, que va moviéndose a lo largo de la cadena en un movimiento similar al de un reptil, figura 2 (b), hasta conseguir salir fuera de este tubo hipotético.

1.2. POLÍMEROS SEMICRISTALINOS.

Un polímero semicristalino se caracteriza porque tiene una temperatura de fusión y al ser analizado por difracción de rayos X presenta un diagrama en el que se distinguen una serie de anillos claros bien definidos, característicos de una estructura cristalina, superpuestos sobre un fondo difuso, propio de una estructura amorfa.

En todos los polímeros semicristalinos existe pues una parte amorfa y una parte ordenada que es lo que se considera la parte cristalina. Una forma de conocer la extensión de la cristalinidad de un polímero es la medida del "grado de cristalinidad", W_c , dada como fracción en masa, que se define como:

$$W_c = \frac{w_c}{w_a + w_c} \quad [1]$$

donde w_a i w_c son las masas de la parte amorfa y cristalina respectivamente. En los polímeros semicristalinos el valor de W_c oscila entre 0,3 y 0,7-0,8. El grado de cristalinidad esta básicamente condicionado por dos factores:

- * La estructura química de las cadenas, relacionada con la composición de la cadena principal, la conformación y la configuración de las cadenas.
- * La distribución según tamaños y pesos moleculares.

Según el grado de cristalinidad los polímeros semicristalinos se pueden clasificar en:

- * Polímeros con un bajo grado de cristalinidad, llegan como máximo hasta un 40%. Presentan velocidades de cristalización lentas y por enfriamiento rápido en nitrógeno líquido se obtienen en estado amorfo. A esta categoría pertenece el PETP.
- * Polímeros de cristalinidad media, su cristalinidad oscila entre un 30 y un 60%. Por

enfriamiento rápido en nitrógeno líquido no se llegan a obtener completamente amorfos.

* Polímeros de alta cristalinidad, con un 60 a 80% de cristalinidad.

1.2.1. MODELOS CRISTALINOS

A partir de las observaciones realizadas en polímeros semicristalinos y de los datos obtenidos por la difracción de rayos X se han distinguido dos modelos para la interpretación de los mismos (B. Wunderlich, 1973).

MODELO DE LA MICELA CON FLECOS

Este modelo, expuesto por Herman en 1930, propone la existencia de dos fases dentro de un polímero semicristalino: Una fase ordenada, formada por pequeños cristalitas, y una zona amorfa totalmente desordenada, figura 3. Este modelo es aplicable a polímeros con un grado de cristalinidad bajo.

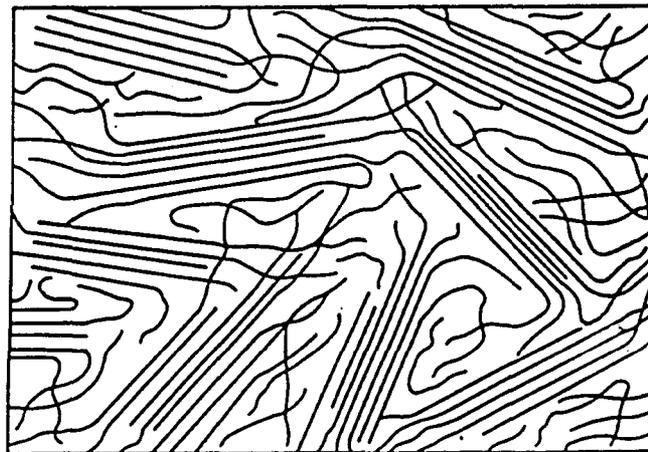


Figura 3. Modelo de la micela con flecos en un polímero semicristalino (Bassett, 1981)

MODELO PARACRISTALINO O DE DEFECTOS

Este modelo se basa en la existencia de defectos en el seno de un polímero semicristalino. Una estructura microscópica típica del modelo propuesto por Hosemann en

1963 (Hosemann, 1963) es el que se puede observar en la figura 4. En este modelo las regiones amorfas aparecen como zonas de pequeños defectos. Este modelo, siendo un intento de justificar las partes cristalinas de un polímero semicristalino, proporciona también una descripción de la fase amorfa.

Este modelo se utiliza para polímeros con cristalinidad media y alta.

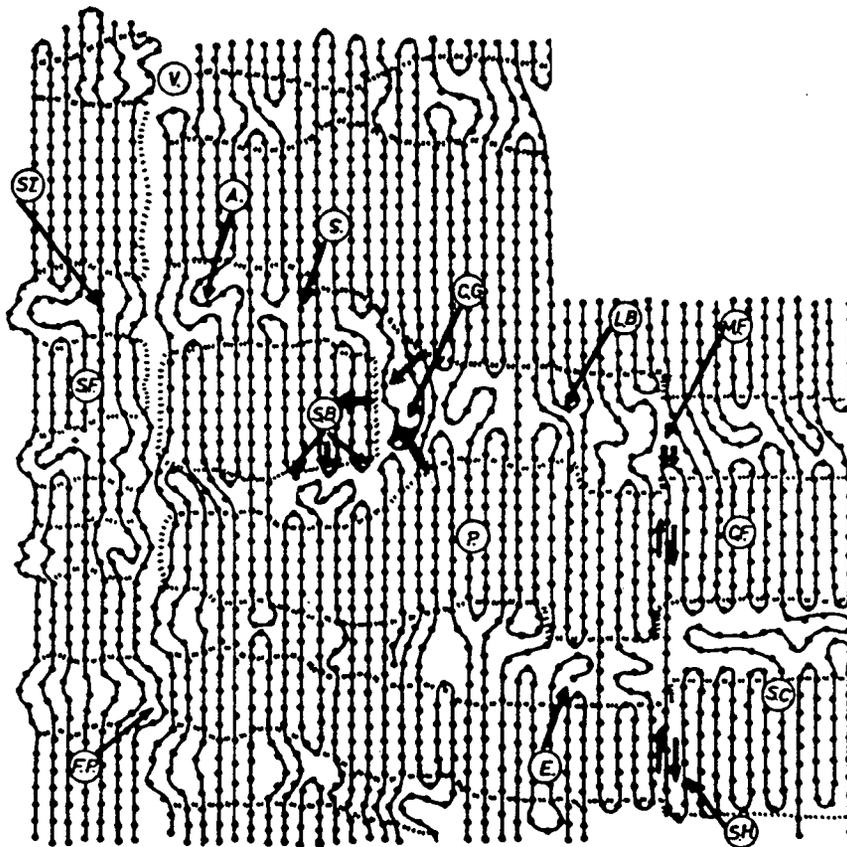


Figura 4. Representación esquemática de los posibles defectos presentes en un cristal macromolecular. (A: área amorfa. CF: crecimiento de fibrillas por estiramiento en caliente. CG: crecimiento de cristal en la masa de material. E: finales de cadena. LB: plegamiento largo. MF: migración de un plegamiento. P: retículo laminar paracristalino. S: cadenas estiradas. SB: plegamiento corto. SC: cristal sencillo. SF: fibrillas obtenidas por estiramiento en frío. V: agujeros (Hosemann, 1963).

1.2.2. ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE LOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

El avance en los estudios de la cristalinidad de los polímeros semicristalinos con la aparición de estructuras más complejas como son las laminillas o cristalitos y las esferulitas, hace que los dos modelos anteriores sean insuficientes y se tenga que profundizar un poco más en el estudio de los polímeros semicristalinos.

En los polímeros semicristalinos se puede distinguir tres niveles de microestructura u ordenación (Wunderlich 1973, Bassett, 1981):

- * Una primera escala que denominaremos "estructura cristalina" y que abarca dimensiones entre 0,1 y 1 nm.
- * Una ordenación de las cadenas en estructuras más complejas denominadas "lamela o cristalito" que abarca dimensiones de 100 Å.
- * La ordenación de las lamelas en una estructura esférica aún más compleja con dimensiones entre 0,1 y 1000 μm , denominada "esferulita".

ESTRUCTURA CRISTALINA

Este primer nivel de estructura cristalina se origina por las interacciones que se producen entre los segmentos de cadena vecinos; el comportamiento de la fase amorfa se controla por las interacciones a este nivel (Schultz, 1984).

La formación de unas regiones cristalinas estables requiere que la reorganización de las cadenas al empaquetarse en tres dimensiones sea fácil, lo cual está relacionado con la conformación de la cadena; y un cambio favorable en la energía interna de dicho proceso.

LAMELAS O CRISTALITOS

Estas estructuras consisten en una serie de placas situadas una sobre otras, figura 5, en las cuales las cadenas de polímero se encuentran plegadas según una cierta ordenación.

Entre las placas o lo que se denomina las zonas interlamelares existen una zona amorfa formada básicamente por finales de cadena o bien cadena de una de las placas que pasa a la placa siguiente. El tamaño de estas lamelas es relativamente pequeño en comparación con la longitud de una cadena extendida de polímero y se ha visto que es independiente de la masa molecular.

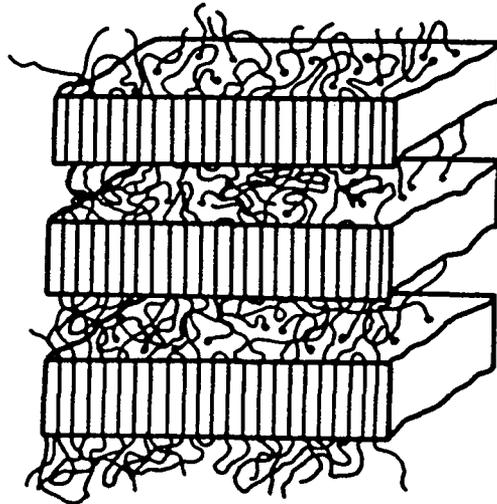


Figura 5. Estructura lamelar de un polímero semicristalino (Schultz, 1984)

ESFERULITAS

Si la cristalización se produce sin la presencia de ninguna fuerza externa, se comienza una nucleación en varias partes de la zona amorfa del polímero, produciéndose unas formas esféricas desde el centro de cada núcleo cristalino por un crecimiento radial de las lamelas, hasta que dichos crecimientos radiales paralelos llegan a llenar todo el espacio esférico, figura 6.

Estas estructuras se reconocen por tener una apariencia característica al ser observadas con el microscopio de luz polarizada, en el que se visualiza como unas áreas circulares birrefringentes, que poseen una figura similar a una cruz de Malta oscura.

Se suelen presentar en polímeros de bajo peso molecular y su número, tamaño y estructura depende de la temperatura de cristalización que es la que determina el tamaño crítico del centro de nucleación a partir del cual comienza a crecer la esferulita.

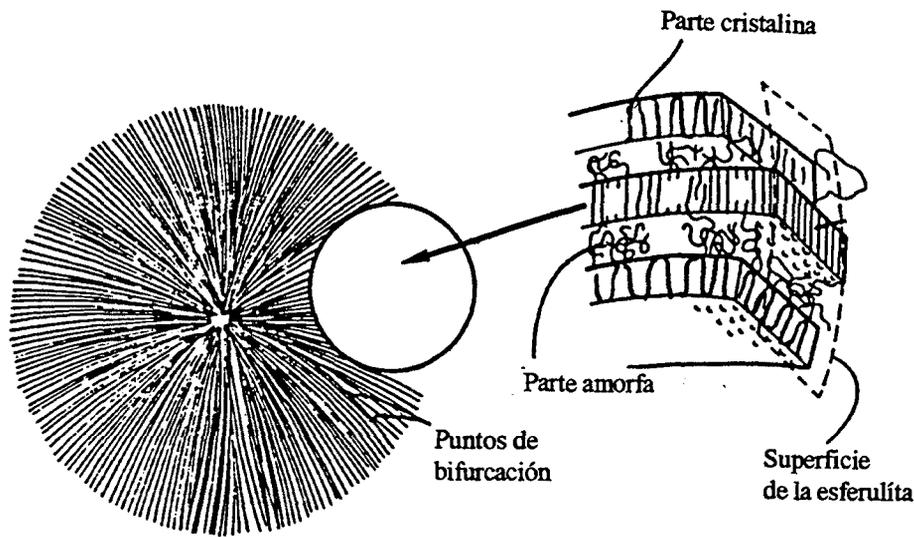


Figura 6. Esferulita (Cowie, 1991)

1.2.3. CRISTALIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

La cristalización de un polímero se produce de forma apreciable dentro de un rango de temperaturas que abarca desde unos 30 grados por encima de la temperatura de transición vítrea, $T_g + 30^\circ\text{C}$, hasta unos 10 grados por debajo de la temperatura de fusión, $T_m - 10^\circ\text{C}$. El proceso de cristalización es un proceso exotérmico en el cual se produce un aumento en la densidad del polímero.

En la cristalización de un polímero se pueden distinguir tres fases: (1) Un período de nucleación en el que se forman pequeños centros a partir de los cuales se produce (2) el crecimiento de las estructuras cristalinas, denominado cristalización primaria y (3) la cristalización secundaria o la perfección del cristal.

La cristalización en un polímero semicristalino se puede llevar a cabo (Wunderlich, 1976):

* En solución. El polímero se disuelve en una disolución, ya sea diluida o concentrada que permite que se produzca la nucleación y posterior crecimiento del

cristal.

* **Cristalización desde el fundido.** Se origina cuando un polímero se enfría desde el estado fundido hasta la temperatura de cristalización. La cristalización puede ser **isotérmica o no-isotérmica.**

***Cristalización desde el estado vítreo:** El polímero a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea, T_g , se calienta hasta la temperatura de cristalización. La cristalización puede llevarse a cabo de forma **no-isotérmica** por calentamiento del polímero a una velocidad constante hasta una temperatura de cristalización. En la cristalización **isotérmica** el polímero se somete a una temperatura de cristalización durante un determinado período de tiempo.

Dado que el contenido de cristalinidad de un polímero tienen un profundo efecto sobre las propiedades del mismo, es importante conocer como variará la velocidad de cristalización con la temperatura. En la cristalización isotérmica, a una determinada temperatura, dos son los factores que influyen la velocidad de cristalización: 1) La velocidad de nucleación y 2) la velocidad de crecimiento de los núcleos cristalinos en estructuras de mayor tamaño.

NUCLEACIÓN

La nucleación consiste en la formación de un germen o monocristal a partir del cual se producirá el posterior crecimiento dando lugar a un cristal de mayor tamaño. Se pueden distinguir dos tipos de nucleación:

* **Nucleación homogénea.** Se produce a partir de las propias cadenas del polímero; puede abarcar solo una parte de una macromolécula, pequeñas porciones de distintas cadenas o bien la existencia de pequeños oligómeros pueden considerarse como núcleos de cristalización.

* **Nucleación heterogénea.** Los núcleos cristalinos se producen por impurezas presentes en el polímero.

La velocidad de nucleación es función de la temperatura tal como puede apreciarse en la figura 7.

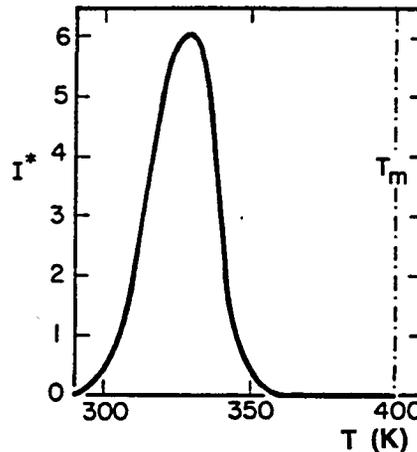


Figura 7. Velocidad de nucleación frente a la temperatura (Wunderlich, 1976)

A temperaturas bajas, debido a que hay poca difusión de las moléculas de polímero, la velocidad de creación de núcleos es baja, al aumentar la temperatura la velocidad de nucleación aumenta. A altas temperaturas se favorece la destrucción de núcleos cristalinos y la velocidad de nucleación vuelve a disminuir; el resultado es una gráfica en la que aparece un máximo cuya temperatura se puede considerar como la temperatura óptima de cristalización.

La formación de centros de crecimiento ordenado a partir de las cadenas de polímero en el estado fundido se denomina nucleación espontánea. Cuando la temperatura de cristalización es cercana a la temperatura de fusión, la nucleación es esporádica y solo se formarán unas pocas esferulitas de gran tamaño. A bajas temperaturas la nucleación es más rápida y se encontrarán un gran número de pequeñas esferulitas.

CRISTALIZACIÓN PRIMARIA

El crecimiento de las esferulitas puede ocurrir en una, dos o tres dimensiones y la velocidad del crecimiento radial se supone lineal a cualquier temperatura. También se

considera que la densidad de la fase cristalina es uniforme y diferente de la densidad del fundido. Teniendo en cuenta estos puntos Avrami desarrolló una teoría cinética general que permite calcular la cinética global de la cristalización. En ella se asume que las esferulitas crecen a partir de un núcleo cuya posición en el estado fundido permanece inalterable, y el análisis tiene en cuenta los eventuales choques que se puedan producir entre las estructuras que están creciendo. La relación que describe este proceso se conoce como la ecuación de Avrami:

$$1 - v_c = \exp [- k t^n] \quad [2]$$

donde v_c es la fracción en masa cristalizada en el tiempo t , k es la constante de velocidad y n es el exponente de Avrami. Este exponente es un número entero que puede suministrar información acerca de la forma geométrica del crecimiento; así para un crecimiento esferulítico se ha obtenido para la nucleación homogénea $n=4$ y para la nucleación heterogénea $n=3$.

La ecuación de Avrami puede describir algunos, pero no todo los sistemas investigados. Se ha encontrado que el valor de n puede no ser un número entero y que no siempre el valor de n obtenido de la ecuación de Avrami se corresponde con la morfología predicha para dicho valor de n .

CRISTALIZACIÓN SECUNDARIA

Esta cristalización, también denominada perfección del cristal se produce durante la cristalización isotérmica de un polímero sometido a largos tiempos de cristalización.

2. LA TRANSICIÓN VÍTREA Y EL ESTADO VÍTREO

En los primeros estudios que se realizaron sobre la influencia de la temperatura en las propiedades físicas de los materiales macromoleculares, ya se observó que estas seguían, dentro de un estrecho dominio de temperaturas, una transición relativamente abrupta distinta de las transiciones de fase clásicas. En 1928 el estudio de las medidas del calor específico realizadas sobre caucho vulcanizado por Ruhemann y Simon (Ruhemann y Simon, 1928), mostraron a -70°C una discontinuidad en la pendiente de la variación de entalpía con la temperatura. Se constató que si la temperatura disminuía suficientemente, el caucho perdía sus propiedades de alta elasticidad para volverse duro y quebradizo. Los mismos autores notaron que para ciertos materiales, la transición térmica se producía cercana a la temperatura en la cual, por enfriamiento, se obtenía el endurecimiento del elastómero. El mismo año, Khoman y Peek (Khoman y Peek, 1928) pudieron también constatar que esta transición en el comportamiento mecánico se producía aparentemente en un estrecho dominio de temperaturas y determinaron una temperatura característica de aparición de la fragilidad "*a brittle point*". Poco después Kimura y Namoikawa (Kimura y Namoikawa, 1929) observaron también una discontinuidad en la pendiente del volumen específico frente a la temperatura en el caucho natural.

A partir de los primeros estudios realizados en elastómeros y sobre todo en el caucho natural, muchos han sido los estudios realizados sobre el cambio de las propiedades físicas: conductividad térmica, índice de refracción, propiedades dieléctricas, etc. de los materiales en un estrecho dominio de temperaturas ya sea en polímeros sintéticos, materiales orgánicos no poliméricos y vidrios inorgánicos.

2.1. DEFINICIÓN DE LA TRANSICIÓN VÍTREA Y DEL ESTADO VÍTREO

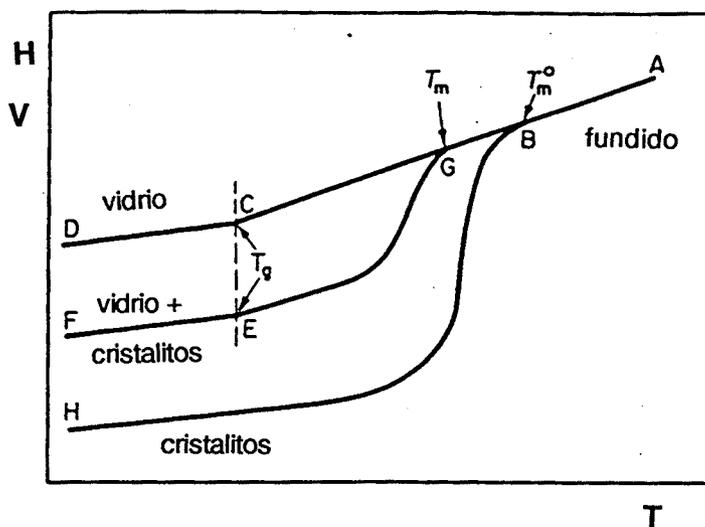


Figura 8. Representación esquemática del volumen específico frente a la temperatura para un polímero amorfo (DCA), semicristalino (FGA) y cristalino (HBA)

A temperaturas suficientemente bajas todos los polímeros son sólidos rígidos y duros; si la temperatura aumenta, cada polímero puede obtener la energía térmica necesaria para que sus cadenas puedan moverse libremente con lo cual el polímero se comporta como un líquido viscoso.

Existen dos caminos mediante los cuales el polímero puede pasar de la fase sólida a la fase líquida, dependiendo de la organización interna de las cadenas en la muestra de polímero. La respuesta térmica se presenta en la figura 8, en la cual se ha representado el volumen específico o la entalpía en función de la temperatura.

Los cambios en el volumen o la entalpía de un polímero amorfo siguen la curva DCA. En la región DC el polímero es un vidrio, pero si la muestra se calienta pasa a través de un rango de temperaturas en el cual se produce un cambio en la pendiente de la curva, y que viene caracterizado por la temperatura denominada "temperatura de transición vítrea", T_g , punto C; a temperaturas por encima de T_g el polímero se ablanda adquiriendo una textura de

goma.

La temperatura de transición vítrea es importante ya que marca el punto donde se producen cambios en las propiedades del polímero como son la ductilidad o la elasticidad del mismo. Si se continúa aumentando la temperatura a lo largo de CBA el polímero pasa al estado de líquido viscoso.

En un polímero que fuese perfectamente cristalino, todas las cadenas estarían formando parte de una ordenación tridimensional denominada "cristalita" y no se observaría la región de transición vítrea ya que no existiría ningún tipo de desorden en las cadenas de polímero. Al calentar un sólido cristalino se seguiría la curva HBA. A la temperatura de fusión, T_m , el polímero se transformaría en un líquido viscoso.

En la práctica no es posible encontrar polímeros totalmente cristalinos y lo que existe son polímeros con cantidades variables de zonas ordenadas y zonas desordenadas. Los polímeros semicristalinos presentan las dos temperaturas características: T_g y T_m . Dichos polímeros siguen la curva representada por FEGA. El valor de T_m suele ser menor que el correspondiente a un polímero perfectamente cristalino dependiendo su disminución de la historia previa a la que ha estado sometida la muestra de polímero.

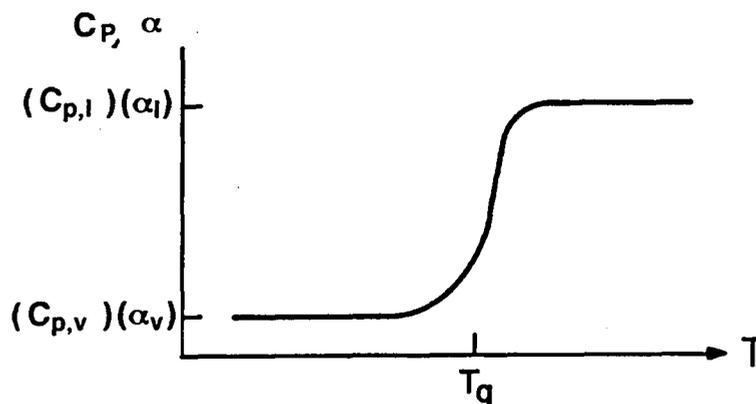


Figura 9. Representación del coeficiente de expansión, α , y de la capacidad calorífica, C_p , frente a la temperatura. $C_{p,v}$ y $C_{p,l}$ son las capacidades caloríficas del vidrio y del líquido.

Otra característica importante de la transición vítrea se observa si se representa el coeficiente de dilatación térmica, α , o la capacidad calorífica, C_p , frente a la temperatura, figura 9. Al calentar un sólido amorfo se produce un cambio en la pendiente del volumen o la entalpía en la zona de la transición vítrea, esto se traduce en el hecho de que en la representación de α o C_p frente a la temperatura se puede observar la aparición de una discontinuidad de estas propiedades frente a la temperatura en la zona de la transición vítrea; se ha de destacar así mismo que los valores de α y de C_p para el vidrio son inferiores que para el líquido.

En el estudio teórico de la relajación estructural en materiales vítreos, realizada por Moynihan et al. (Moynihan et al., 1976) se examina el estado vítreo a partir de las curvas de entalpía frente a temperatura cuando un polímero es enfriado desde una temperatura superior a la T_g hasta temperaturas por debajo de ésta. Supongamos que el comportamiento de un polímero amorfo al ser enfriado siga el camino ACD de la figura 8. Si el líquido se enfría isobáricamente a la velocidad $q = dT/dt$; se puede imaginar que este proceso de enfriamiento consiste en una serie de saltos de temperatura, dT , cada uno de los cuales es seguido por un período isotérmo de duración $dt = dT/q$.

Durante la primera parte del enfriamiento, entre T_m y T_g , la movilidad molecular disminuye pero la temperatura es suficientemente alta. El tiempo requerido para que las cadenas de polímero adquieran las nuevas configuraciones de equilibrio es pequeño comparado con el tiempo de escala experimental, que viene establecido por la velocidad q ; de esta forma la curva sigue la línea de equilibrio del líquido y la entalpía o el volumen son una única función de la temperatura y de la presión.

Por debajo de T_g , las cadenas se encuentran "congeladas" en estructuras desordenadas, la movilidad molecular disminuye y el tiempo necesario para que las cadenas adquieran sus configuraciones de equilibrio es muy superior al tiempo de escala dt . En estas condiciones el polímero se encuentra en el denominado estado vítreo, y dicho estado es un

estado de no-equilibrio.

En el rango de temperaturas muy próximo a T_g , el tiempo necesario para que las cadenas adquieran las nuevas configuraciones de equilibrio es superior al tiempo de escala dt , por lo que la curva se desvía del equilibrio del líquido.

A escala molecular, la transición vítrea se produce cuando el tiempo de experimentación $dt = dT/q$ es igual al tiempo necesario para que las cadenas de polímero adquieran sus configuraciones de equilibrio; dicho tiempo también se ha denominado tiempo de relajación (Roberts y Whitz, 1973).

2.2. FACTORES QUE AFECTAN A LA TRANSICIÓN VÍTREA

Dado que la temperatura de transición vítrea depende de la energía térmica disponible por un determinado sistema, tal como pueden ser las cadenas de un polímero; una serie de factores influenciarán la movilidad de las cadenas y en consecuencia a la T_g . Los factores más importantes que pueden afectar los valores de T_g son:

- a) **Flexibilidad de la cadena.** Es una medida de la posibilidad de una cadena para moverse o girar sobre sus enlaces químicos de forma que un polímero con una cadena flexible presentará una T_g baja, mientras que un polímero con una cadena rígida presentará una T_g alta.
- b) **Factores estéricos.** este efecto se produce cuando grupos adicionales se encuentran como sustituyentes de la cadena principal. Si estos grupos impiden la libre rotación de la cadena se origina un aumento en el valor de T_g , este efecto se acentúa cuando aumenta el tamaño del grupo adicionado. Sumado al tamaño se encuentra la polaridad así como la flexibilidad adicional que tenga el grupo adicionado.
- c) **Efectos configuracionales.** La conformación Cis-Trans en los polidienos, así como la tacticidad en ciertos sustituyentes α -metil alteran la flexibilidad de la cadena y

en consecuencia el valor de T_g .

d) **Entrecruzamiento.** La introducción de entrecruzamiento en un polímero ocasiona un aumento de la densidad del mismo; se origina una disminución de la movilidad y en consecuencia un aumento en la T_g .

e) **Masa molecular.** El valor de T_g se ha visto que es función de la longitud de la cadena del polímero. Para polímeros con altas masas moleculares la T_g permanece prácticamente constante, pero cuando la masa molecular disminuye, la T_g también disminuye siguiendo la ecuación de Fox-Flory (Fox y Flory, 1950).

2.3. INTERPRETACIÓN DE LA TRANSICIÓN VÍTREA Y DEL ESTADO VÍTREO

El estudio de la transición vítrea y del estado vítreo ha sido objeto de un amplio estudio desde hace más de medio siglo. En los últimos años varios han sido los libros aparecidos, así como los artículos y simposios en los cuales se ha discutido este tema (Haward, 1973; Aklonis y Kovacs, 1979; Tant, 1981; O'Reilly, 1981; Scherer, 1986; Angell, 1986; McKenna, 1990, etc.).

La transición vítrea es un fenómeno básicamente cinético aunque existe un cambio termodinámico (figura 9) asociado al paso del estado vítreo al estado líquido.

2.3.1. ASPECTOS CINÉTICOS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA Y DEL ESTADO VÍTREO

EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE EXPERIMENTACIÓN

Una disminución en la velocidad de enfriamiento ocasiona un aumento del tiempo de escala experimental, dt . El rango de temperaturas en que la propiedad medida se desviará del equilibrio en un proceso de enfriamiento isobárico disminuirá, y por tanto se producirá una

disminución en la temperatura de la transición vítrea. El fenómeno de la transición vítrea es un proceso cinético ya que depende de la velocidad de experimentación y por tanto del tiempo (Kovacs,1958). Este hecho se puede ver reflejado en la figura 10.

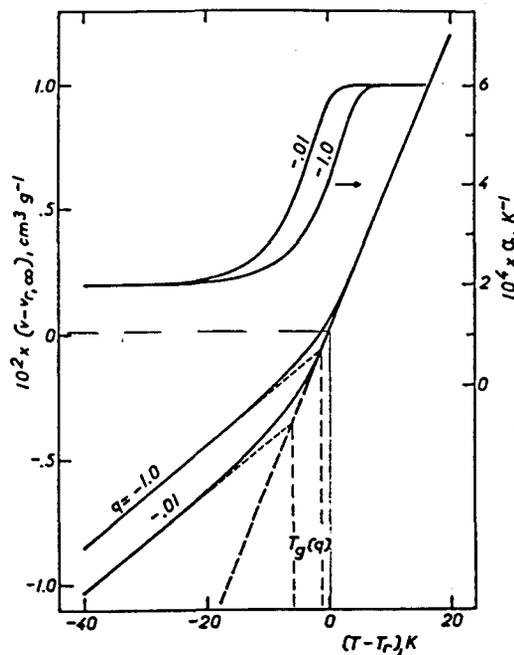


Figura 10. Representación del volumen y del coeficiente de expansión para dos velocidades de enfriamiento distintas (Aklonis, 1979)

ASIMETRÍA

Hasta ahora nos hemos referido a las curvas de enfriamiento para la determinación de la T_g , pero en la práctica, y concretamente en las medidas de DSC, la T_g se determina por calentamiento de la muestra desde una temperatura inferior hasta una temperatura superior a la T_g .

En la figura 11. se puede observar que existe un comportamiento distinto entre el enfriamiento y el calentamiento de la muestra por lo que se refiere al volumen o a la entalpía.

La no superposición de las curvas de enfriamiento y calentamiento es lo que se conoce como el fenómeno de la histéresis.

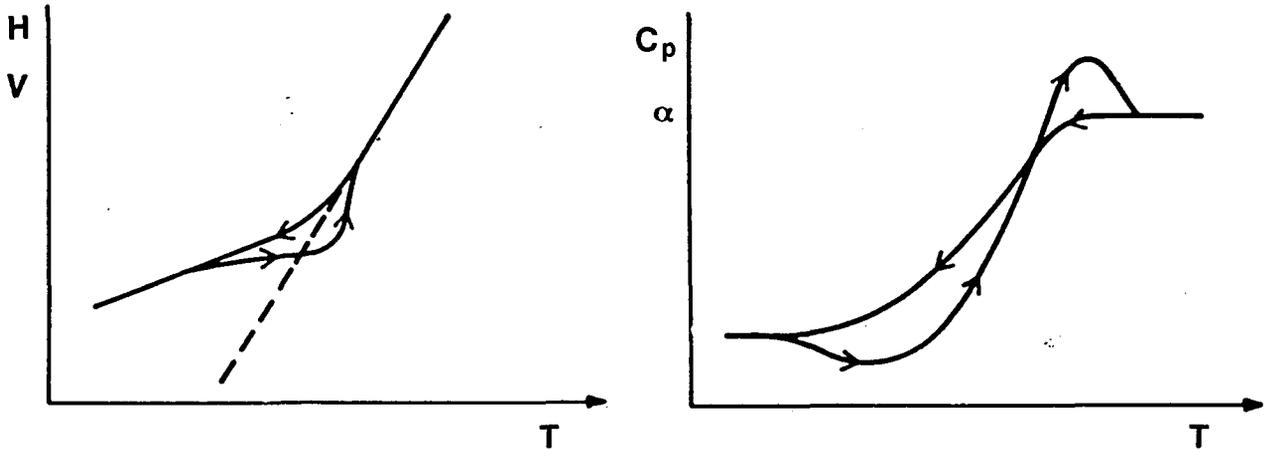


Figura 11. a) Representación del volumen o la entalpía y b) del coeficiente de expansión o de la capacidad calorífica, para un ciclo de enfriamiento-calentamiento a la misma velocidad.

El fenómeno de la histéresis es función de la relación existente entre la velocidad de enfriamiento, q_1 , y la velocidad de calentamiento, q_2 , tal y como puede observarse en la figura 12.

Cuando la velocidad de enfriamiento es mucho mayor que la velocidad de calentamiento, figura 12 a), la entalpía o el volumen durante el calentamiento disminuyen aproximándose a los valores del equilibrio; esto produce la aparición de un mínimo en la curva de calentamiento de la C_p o la α frente a la temperatura.

Cuando la velocidad de enfriamiento es mucho menor que la de calentamiento, figura 12 b) se produce una disminución de la entalpía o del volumen de forma que aparece un máximo en la curva de calentamiento de la C_p o la α frente a la temperatura.

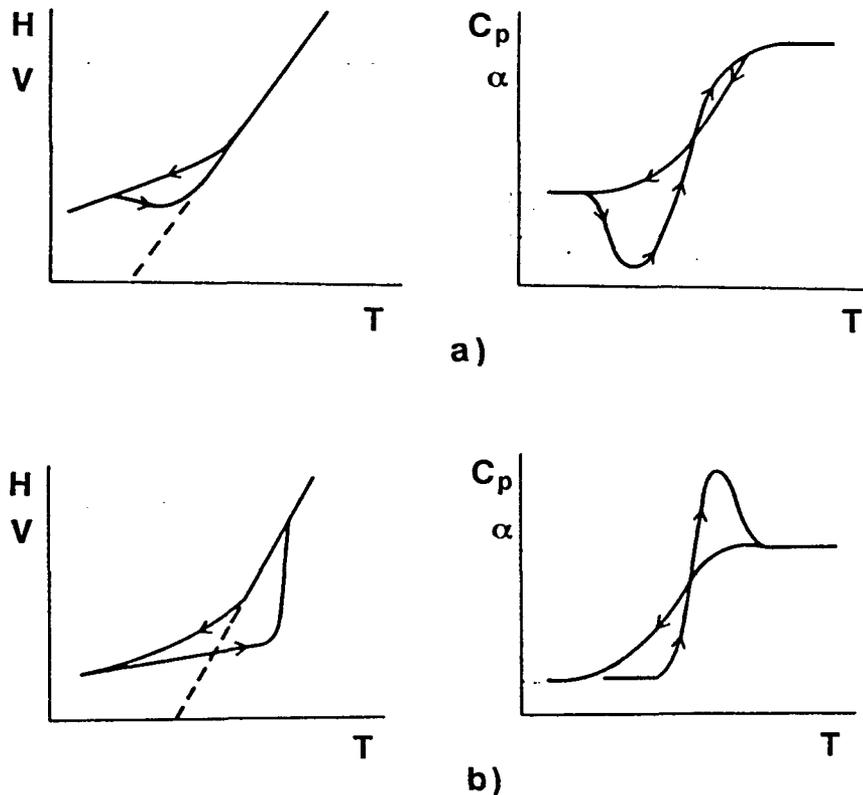


Figura 12. Representación de H o V y de C_p o α frente a T para: a) $q_1 \gg q_2$ y b) $q_1 \ll q_2$

2.3.2. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA

La observación de la figura 9 nos pone de manifiesto que en la representación del coeficiente de dilatación térmica y de la capacidad calorífica se observa una discontinuidad gradual de dichas propiedades con la temperatura. Así pues aunque la transición vítrea sea un fenómeno cinético en las condiciones experimentales ordinarias, ¿sería posible relacionarla con una transición termodinámica de segundo orden?

Analicemos en primer lugar las principales características de las transiciones termodinámicas de 1º y 2º orden.

Según Ehrenfest (Ehrenfest,1933) una transición de 1º orden es aquella en la que la función energía libre, G, medida en función de alguna de las variables de estado (V,P,T) es continua, pero la primera derivada de la energía libre respecto a las variables de estado es discontinua, figura 13 a).

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V \quad \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P = H \quad [3]$$

Una característica de las transiciones de 1º orden es la existencia de un calor latente de transformación, ΔH_t dada la discontinuidad existente en la entalpía. De la continuidad de la función energía libre en las condiciones de equilibrio se obtiene la relación de Clausius-Clapeyron entre la presión y la temperatura:

$$\frac{dP}{dT_{tr}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H_t}{T_{tr} \Delta V} \quad [4]$$

donde T_{tr} es la temperatura de la transición.

Son transiciones de 1º orden los cambios de fase propiamente dichos como son la fusión o la vaporización.

Una transición de 2º orden se caracteriza por la existencia de una discontinuidad en la segunda derivada de la energía libre en función de las variables de estado antes mencionadas, pero por una continuidad tanto en la energía libre como en la primera derivada de la energía libre frente a las variables termodinámicas, V, H y S, figura 13 b).

$$-\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_P = \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_P = \frac{C_p}{T} \quad [5]$$

$$-\left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T = -\kappa V \quad [6]$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_P \quad [7]$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} V \right]_P = \alpha P \quad [8]$$

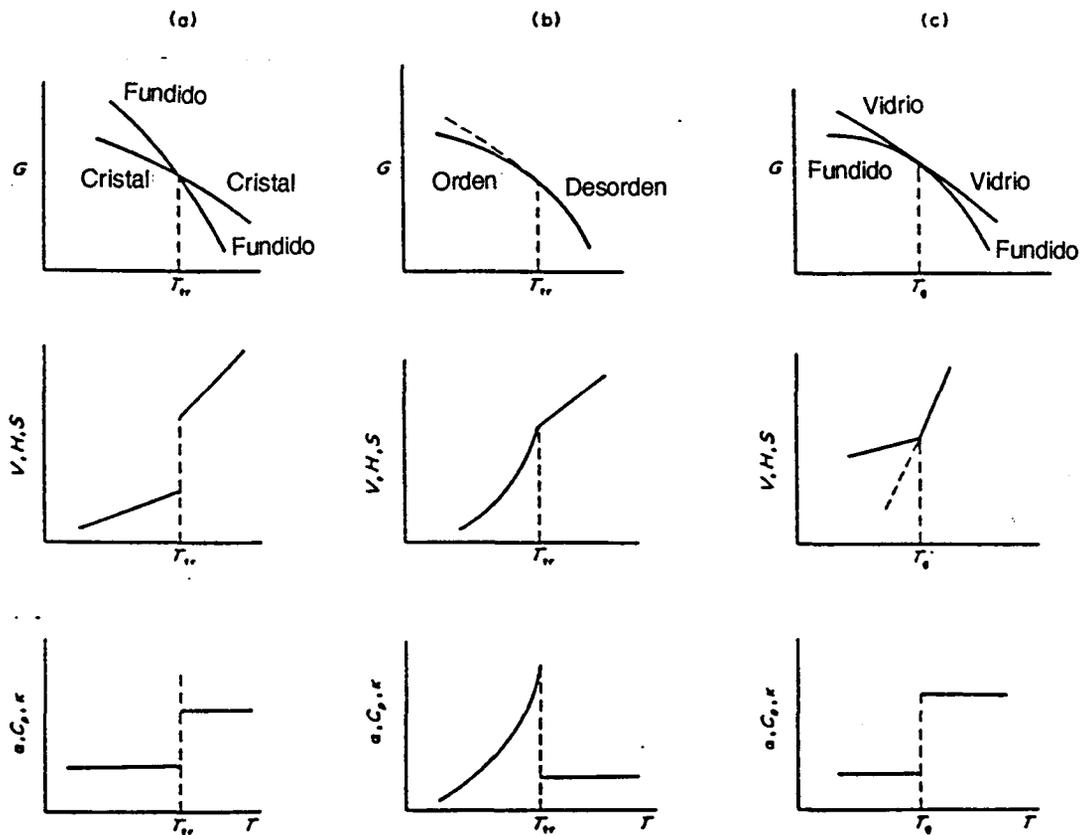


Figura 13. Representación esquemática de los cambios de la energía libre, su primera y segunda derivada en función de la temperatura para las transiciones: a) de primer orden, b) de segundo orden y c) transición vítrea (McKenna, 1990).

De la continuidad en el volumen y la entropía en una transición de segundo orden, se pueden obtener las ecuaciones de Ehrenfest que relacionan la presión y la temperatura de la

transición:

$$\frac{\partial T_{tr}}{\partial P} = \frac{\Delta \kappa}{\Delta \alpha} \quad [9]$$

$$\frac{\partial T_{tr}}{\partial P} = \frac{\Delta \alpha V T}{\Delta C_p} \quad [10]$$

Igualando ambas expresiones se llega a la relación de Prigogine-Defay (Prigogine y Defay, 1950):

$$R = \frac{\Delta \kappa \Delta C_p}{TV(\Delta \alpha)^2} = 1 \quad [11]$$

Son transiciones de 2º orden típicas: el paso de un metal conductor a superconductor, el cambio que presenta una substancia ferromagnética en el punto de Curie, los cambios orden-desorden en determinadas aleaciones, etc.

¿Es la transición vítrea una transición termodinámica de segundo orden? En la transición vítrea aparece una discontinuidad en α i C_p igual que ocurre en las transiciones de 2º orden pero a diferencia de estas en la transición vítrea el valor de C_p o α para el vidrio es inferior que para el líquido, cosa que no sucede en las transiciones de 2º orden, ver figura 13 c).

Las transiciones de 2º orden se producen entre estados de equilibrio (Aklonis et al., 1976), mientras que en la transición vítrea el vidrio se encuentra en un estado de no equilibrio.

Existe un efecto de la velocidad sobre las transiciones de 2º orden: al aumentar la velocidad de enfriamiento la temperatura de la transición de 2º orden disminuye contrariamente a lo que ocurre en la transición vítrea que aumenta tal y como se ha puesto de manifiesto en el apartado 2.3.1.

Por último la aplicación de las ecuaciones de Ehrenfest en la transición vítrea nos dan como resultado que la ecuación [9] normalmente no se cumple mientras que la ecuación [10] si. Esto comporta que la relación de Prigogine-Defay, en un gran número de substancias, es mayor que la unidad.

2.3.3. PARÁMETRO DE ORDEN

La teoría de un parámetro de orden intenta adaptar las ecuaciones de Ehrenfest a la transición vítrea; para ésto se introduce una variable interna adicional, que se designa como un "parámetro de orden" interno.

La descripción de la transición vítrea mediante un único parámetro de orden fue estudiada por Davies y Jones (Davies y Jones, 1953). En un líquido a una temperatura superior a la T_g , el volumen es una única función de T y P ya que se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico. En el estado vítreo, el volumen pasa a ser función de T, P y un parámetro de orden interno, Z , que a su vez es función de T y P: $Z(T,P)$.

A temperaturas inferiores a T_g , las propiedades del vidrio dependen de tres parámetros: T, P y Z .

Según Davies y Jones un material en el estado vítreo vendrá caracterizado por un parámetro de orden de valor constante: $(dZ/dT)_{\text{vidrio}} = 0$ obteniendo unas expresiones formalmente iguales a las ecuaciones de Ehrenfest.

Estas ecuaciones son las denominadas ecuaciones de Davies y Jones, que combinadas:

$$\frac{\Delta C_p \Delta \kappa}{T_g V (\Delta \alpha)^2} = 1 \quad [12]$$

la cual indica que la relación de Prigogine-Defay es la unidad.

Por otra parte si se supone la descripción de la transición vítrea y del estado vítreo con más de un parámetro de orden, se obtiene la desigualdad:

$$R = \frac{\Delta \kappa \Delta C_p}{T_g V (\Delta \alpha)^2} \geq 1 \quad [13]$$

La teoría del parámetro de orden de Davies y Jones ha sido ampliamente debatida y cuestionada por DiMarzio y Goldstein (DiMarzio y Goldstein, 1977); en todo caso la verdadera importancia del parámetro de orden en la descripción del estado vítreo es su uso

en el desarrollo de modelos cinéticos en el estado vítreo como ya se discutirá más adelante (Parte III).

2.4. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA, T_g

Existen distintas técnicas mediante las cuales es posible la medida de la temperatura de la transición vítrea: dilatometría, calorimetría, medidas mecánicas, etc. La T_g obtenida mediante una técnica determinada puede variar en unos grados de la obtenida mediante otra técnica distinta.

Dado que en este estudio la técnica utilizada es la calorimetría diferencial de barrido, se comentará brevemente como se puede calcular la T_g mediante dicha técnica.

La definición de la T_g , en experimentos calorimétricos, se define como el punto de intersección entre la línea de la entalpía del vidrio extrapolada y la línea de la entalpía del líquido, para un experimento de enfriamiento a una determinada velocidad, desde una temperatura en la cual la muestra se encuentra en el equilibrio hasta una temperatura en la cual la muestra se encuentra en el estado vítreo.

Dado que es difícil el calibrado del calorímetro durante el enfriamiento, es difícil obtener valores exactos de C_p a partir de las curvas DSC obtenidas en el enfriamiento.

Mediante la técnica DSC la medida de la T_g se realiza a partir de las curvas de calentamiento a velocidad constante, así pues se puede definir como temperatura de transición vítrea la temperatura en la cual la curva se desvía de la línea base, el punto de inflexión de la curva en la región de la transición vítrea, etc. El problema de definir la T_g de esta forma es que ésta depende de las condiciones experimentales o de la historia térmica previa de la muestra.

Richardson et al. (Richardson y Savill, 1975, 1977; 1979; Aras y Richardson, 1989) proponen la medida de la T_g a partir de la transformación de la ecuaciones experimentales de

$C_{p,l}$ y de $C_{p,v}$ en las ecuaciones de la entalpía por integración. En dicho planteamiento supone una relación lineal entre las respectivas capacidades caloríficas y la temperatura, lo cual no siempre es cierto en el caso de la capacidad calorífica del líquido.

Cuando se dispone de una serie de muestras, sometidas todas ellas al mismo tratamiento térmico, si se especifica claramente cuales son las condiciones de dicho tratamiento es posible calcular la T_g a partir de las curvas DSC de calentamiento tras enfriamiento controlado de la muestra.

Siguiendo la normativa ICTA (International Confereration of Thermal Analysis) (Riesen y Wyden) para la caracterización de la transición vítrea es posible la definición de tres temperaturas diferentes características de dicha transición:

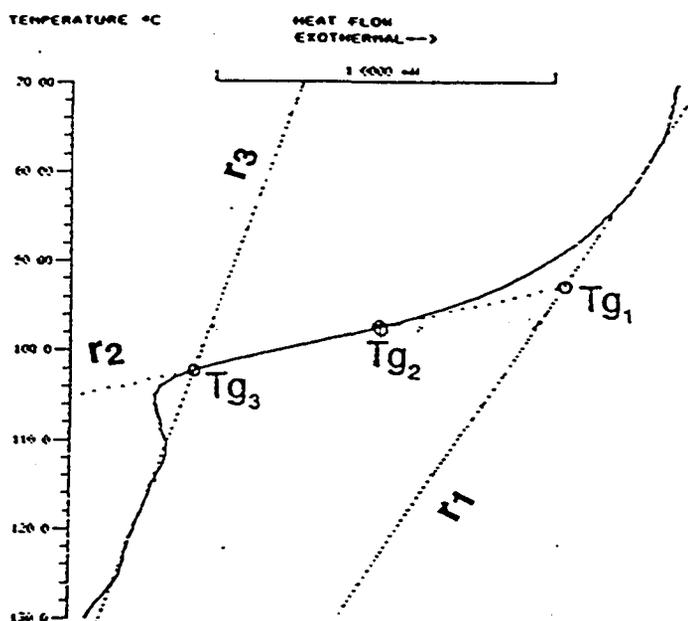


Figura 14. Representación del flujo de calor frente a la temperatura en la región correspondiente a la transición vítrea con la indicación de las temperaturas características que se escogen como temperatura de transición vítrea.

T_{g1} : Temperatura correspondiente a la intersección entre las rectas de regresión r_1 y

r_2 .

$T_g 2$: Temperatura para la cual la transición se ha producido en un 50%, o temperatura a la cual el calor específico adquiere el valor medio entre el valor del líquido, $C_{p,l}$, i el del vidrio, $C_{p,v}$.

$T_g 3$: Temperatura correspondiente a la intersección entre las rectas de regresión r_2 y

r_3 .

3. LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL

Una sustancia amorfa en el estado vítreo, a una temperatura inferior a la T_g , no se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico; así pues dicha sustancia se puede considerar como un líquido "congelado" con un volumen, entropía y entalpía superiores a los que tendría si se encontrase en equilibrio.

Este estado de no-equilibrio origina una serie de cambios en la reorganización de las cadenas del material que tienden a adquirir sus configuraciones de equilibrio. Este proceso es lo que se conoce como la relajación estructural.

Un material puede experimentar el fenómeno de la relajación estructural al ser enfriado desde una temperatura superior a la T_g a una velocidad de enfriamiento lenta (figura 12 b). o al ser calentado desde el estado vítreo, también a una velocidad de calentamiento lenta (figura 12 a); en estas dos situaciones las propiedades del material, como son la entalpía o el volumen tienden a los valores correspondientes al equilibrio.

El fenómeno de la relajación estructural también se produce cuando el material es sometido a una temperatura inferior a la T_g durante un cierto período de tiempo. En estas condiciones en particular se dice que el material ha sido sometido a envejecimiento físico. Este término fue introducido por Struik (Struik, 1978). El término "físico" se introduce para distinguir este fenómeno del "envejecimiento químico o biológico" que incluye cambios irreversibles de la estructura y propiedades del material (degradación).

El envejecimiento físico y la relajación estructural en general implican cambios reversibles en las propiedades y la estructura del material por tratamiento térmico del mismo.

Estudios realizados en la relajación de volumen (Kovacs, 1958 y 1963) y en la relajación de entalpía (Petrie, 1976) en distintos materiales, indican que se produce un lento proceso en el cual, la sustancia en el estado vítreo disminuye su volumen o entalpía en una lenta aproximación de los valores de dichas propiedades a los del equilibrio del vidrio. Esta gradual aproximación al estado de equilibrio, que es función del tiempo, hace que el material

se vuelva más rígido y frágil produciéndose cambios en algunas de sus propiedades, como son: aumento de la densidad y de la viscosidad, aumento del modulo de almacenamiento, disminución del modulo de pérdidas, de la entalpía etc. (Kovacs, 1963; Petrie, 1976; Struik, 1978). El calentamiento del material a temperaturas superiores a la T_g , pero inferiores a la temperatura de degradación del material, hace que se llegue a un estado de equilibrio de forma que el material puede de nuevo someterse a la relajación estructural; de aquí que este fenómeno sea un fenómeno reversible.

3.1. VOLUMEN LIBRE Y RELAJACIÓN ESTRUCTURAL

Es interesante la descripción de la relajación estructural o el envejecimiento físico en base a los conceptos del volumen libre realizada por Struik (Struik, 1978).

Tal como señala Struik, la movilidad molecular en un material depende del grado de empaquetamiento o sea del volumen libre, v_f .

Según la figura 15.a) cuando aumenta el grado de empaquetamiento, la movilidad decrece, de forma suave al principio, pero de forma más acusada al aumentar el grado de empaquetamiento. Para un grado de empaquetamiento crítico, la movilidad puede llegar a ser cero.

En la figura 15.b) se representa que es lo que le sucedería a una muestra enfriada, a una determinada velocidad, desde una temperatura superior a la T_g , T_0 , hasta una temperatura inferior a la T_g , T_1 , temperatura a la cual se mantendría la muestra durante un determinado tiempo.

Si se considera que la muestra de estudio es un polímero y se identifica M como la movilidad de los segmentos de cadena del polímero, cuando el polímero se encuentra a la temperatura T_0 , el valor de la movilidad, M , y en consecuencia del volumen libre, v_f , son grandes. Al enfriar el polímero, v_f y M disminuyen ya que se produce un empaquetamiento de las moléculas de polímero. Los cambios en el volumen libre, v_f , se producen porque hay

una redistribución de los agujeros (espacios vacíos); la velocidad de este proceso viene determinada por M pudiéndose así realizar el siguiente esquema:

$$\boxed{v_f \Rightarrow M \Rightarrow \frac{dv_f}{dt}}$$

así pues el volumen libre determina la movilidad, esta a su vez fija la velocidad de cambio del volumen libre que a su vez determina los cambios en el volumen libre. Este esquema nos indica que la relajación de volumen es un proceso no-lineal ; al enfriar un líquido por debajo de la T_g , M no puede llegar a valer 0 y solo es posible llegar a la movilidad 0 de forma asintótica. Así pues al enfriar un polímero hasta la temperatura T_1 , el polímero llega a poseer un volumen superior al volumen de equilibrio dándose una contracción de volumen como consecuencia de que la movilidad es superior a 0; por lo que se produce la relajación estructural.

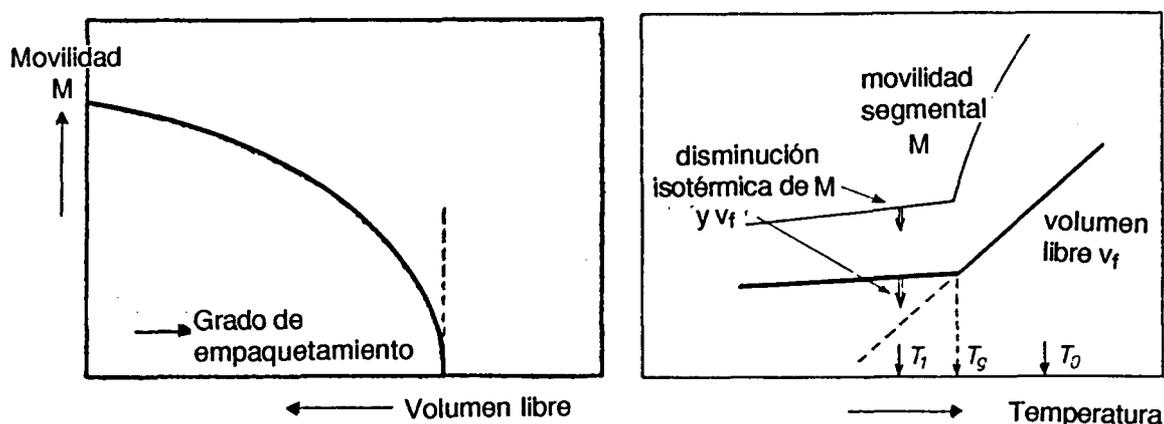


Figura 15. Esquema a) de la movilidad molecular frente al grado de empaquetamiento y el volumen libre; b) de la movilidad y del volumen libre frente a la temperatura (Struik 1978)

3.2. ENVEJECIMIENTO FÍSICO Y PROPIEDADES TÉRMICAS

Los cambios en las propiedades térmicas que se producen en un material amorfo durante el envejecimiento físico a temperaturas por debajo de la T_g , pueden ser analizadas mediante la técnica de la calorimetría diferencial de barrido, DSC.

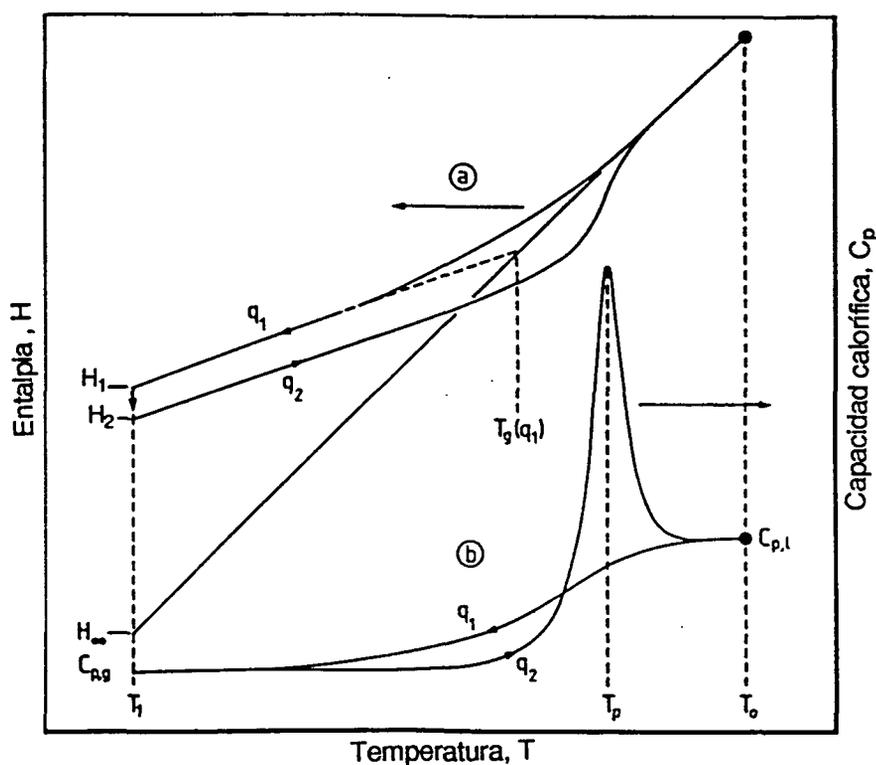


Figura 16. Esquema de la variación de la entalpía, H , (a) y de la capacidad calorífica, C_p , (b) frente a la temperatura para los ciclos propuestos en el texto (Hutchinson, 1988)

En la figura 16 se puede observar lo que le sucede a la variable entalpía, H , y a la capacidad calorífica, C_p , cuando la muestra es sometida a los siguientes ciclos térmicos:

- * 1) Enfriamiento desde una temperatura, T_0 , superior a la T_g a la velocidad de enfriamiento, q_1 , hasta la temperatura T_1 , en la cual el valor de la entalpía es H_1 .

* 2) Período isotérmico a la temperatura T_1 durante un período de tiempo t . Durante el tratamiento isotérmico el valor de la entalpía disminuye para acercarse al valor correspondiente al equilibrio, proceso del envejecimiento físico, adquiriendo el valor H_2 .

* 3) Calentamiento desde T_1 hasta T_0 a la velocidad de calentamiento q_2 .

En la figura 16 b) se ha representado las curvas de C_p para el tratamiento térmico descrito en el párrafo anterior. En dicha representación se observa la aparición de un pico endotérmico superpuesto a la transición vítrea.

Según sean las condiciones experimentales, teóricamente se pueden distinguir la aparición de tres diferentes picos endotérmicos en el calentamiento 3):

* Pico a baja temperatura, T_1 : Es siempre superficial y ancho y acaba degenerando en un hombro cuando se incrementa $H_1 - H_2$. Aparece cuando q_1/q_2 es mayor que 1, o sea cuando $H_1 - H_2 \ll H_1 - H_\infty$.

* Pico principal, T_p : Es el pico que aparece en el calentamiento como respuesta al proceso del envejecimiento físico, proceso 2). Es un pico altamente influenciado por la historia térmica. Es el pico dominante y se relaciona con la velocidad de calentamiento o enfriamiento de forma que aumenta en intensidad al disminuir q_1 o aumentar q_2 .

* Pico superior, T_u : Aparece como resultado del proceso de recuperación más lento. Aparece cuando $q_1/q_2 \gg 1$ y es independiente de $H_2 - H_\infty$ y de T_1 (Kovacs et al., 1979); no varía con el tiempo de envejecimiento y aumenta en intensidad cuando aumenta q_2 .

3.3. CARACTERÍSTICAS DE LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL

La relajación estructural se ha estudiado a través de varias propiedades: entalpía (Ali y

Sheldon, 1970; Petrie, 1972, 1976; Ophir et al., 1978; Hodge y Berens, 1982; etc.) , volumen específico (Kovacs, 1958, 1963), mecánicas (Matsuoka et al., 1977, 1981; Bauwens et al., 1982, 1984; Yoshida y Kobayashi, 1983; Chow, 1987; Struik, 1987, 1989), dinámico-mecánicas (Mininni et al., 1973; Wizgoski, 1980), eléctricas (Montserrat et al., 1992) y dieléctricas (Ito et al., 1983; Matsuoka et al., 1985; Buerger y Boyd, 1989; etc.).

De todos esos trabajos se pueden destacar las siguientes características generales respecto a la relajación estructural y/o envejecimiento físico:

- * La relajación estructural es un fenómeno general que afecta a todos los materiales amorfos o bien con un contenido amorfo considerable.

- * La relajación estructural se produce a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea, desapareciendo dicho efecto a temperaturas muy por debajo del valor de T_g .

- * La relajación estructural es un fenómeno termorreversible. Al calentar la muestra a temperaturas superiores a la T_g , dicha muestra olvida toda la historia térmica previa a la que ha estado sometida.

- * El fenómeno del envejecimiento físico depende de la temperatura y del tiempo de envejecimiento. Dado que la movilidad molecular cambia durante el envejecimiento, existe una relación directa entre los tiempos de relajación y la movilidad; los tiempos de relajación aumentan al disminuir la temperatura de envejecimiento y al aumentar los tiempos de envejecimiento. El envejecimiento desaparece a temperaturas muy por debajo de T_g y persiste para tiempos muy largos.

3.4. CINÉTICA DE LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL

El fenómeno de la relajación estructural es dependiente del tiempo, ésto condiciona la aparición de las siguientes características cinéticas:

3.4.1. ASIMETRÍA

Como ya se comentó en el apartado 2.3. existe una asimetría en la respuesta del material según el análisis sea del calentamiento o bien del enfriamiento del material. Dicha asimetría también la presenta una muestra envejecida a una temperatura inferior a la T_g .

3.4.2. NO-EXPONENCIALIDAD Y EFECTO MEMORIA

El fenómeno de la relajación estructural y por lo tanto del envejecimiento físico es un proceso no-exponencial, dicho proceso produce el efecto de memoria el cual puede influir la evolución de la entalpía para una muestra previamente envejecida.

La no-exponencialidad en el proceso de la relajación estructural y por tanto del envejecimiento físico implica la existencia de una distribución de tiempos de relajación; la consecuencia de este hecho conduce a la aparición del efecto de memoria (Reckhson, 1986).

Este efecto está relacionado con el camino previo que ha seguido el material hasta el estado inicial en el estado vítreo; dicho en otras palabras el material "recuerda" la historia térmica previa a la que ha estado sometido.

Kovacs (Kovacs, 1963) demostró que cuando a una muestra en el estado vítreo se la somete durante un tiempo, insuficiente para que llegue al volumen de equilibrio, a un proceso de relajación, y a continuación se la calienta a una temperatura superior permitiendo que se relaje, se observa, figura 17, que la desviación del volumen de equilibrio puede atravesar el actual equilibrio presentando un máximo que depende de la historia térmica aplicada a la muestra. Este fenómeno se ha denominado el efecto memoria.

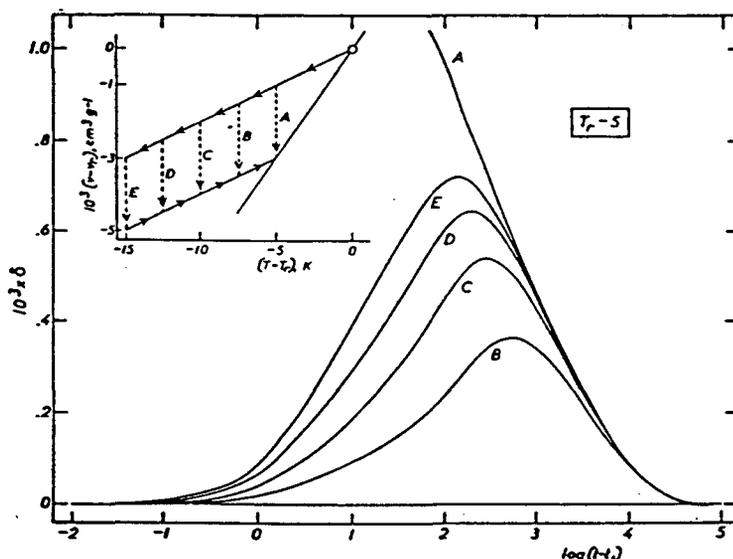


Figura 17. Efecto memoria a $T = T_g - 5^\circ\text{C}$ para varios saltos de temperatura (Aklonis, 1979)

Otro ejemplo del efecto memoria es la aparición de picos sub- T_g en la representación de la capacidad calorífica frente a la temperatura cuando la muestra, después de haber sido enfriada a velocidad constante, se somete a un tratamiento isotérmico a una temperatura muy por debajo de la T_g , para ser calentada a continuación, como muestra la representación de la entalpía frente a la temperatura, figura 18 a).

La representación de la capacidad calorífica de dicha muestra frente a la temperatura, fig 18 b) da como resultado la aparición de un pico endotérmico a una temperatura inferior a la T_g . Este hecho ha sido observado en varios polímeros: PVC (Illers, 1969; O'Reilly, 1980), PS (Wyzgoski, 1980), PMMA (Schultz, 1980); Richardson y Savill, 1979) PETP (Montserrat, 1986, 1988; Cortés, 1989)

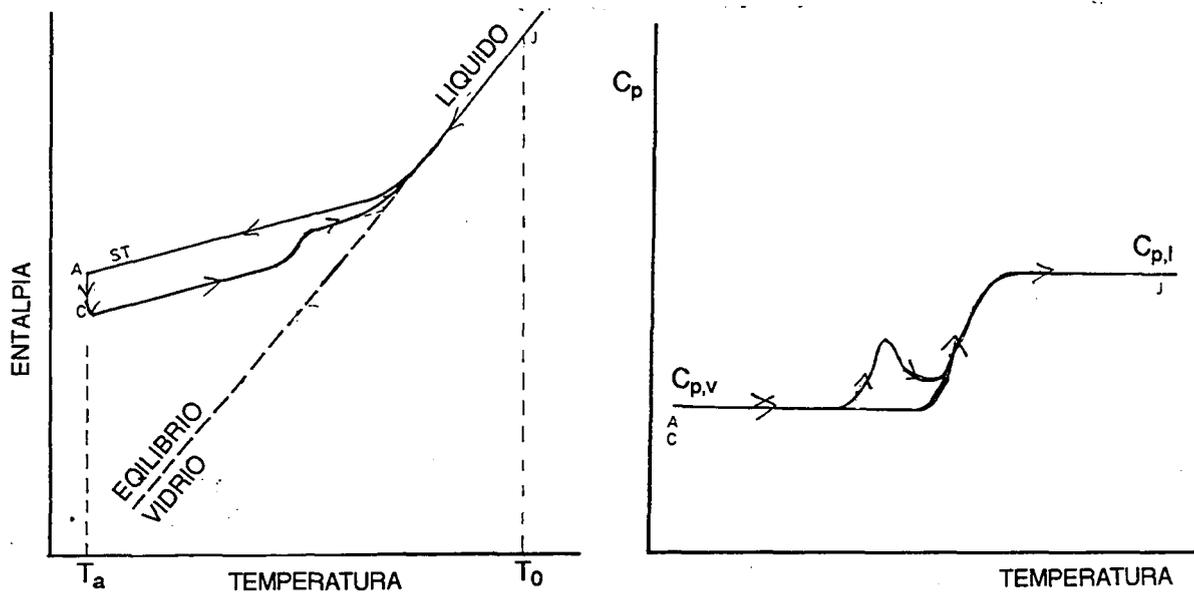


Figura 18. Representación de a) la entalpía frente a la temperatura y b) de la capacidad calorífica frente a la temperatura para una muestra envejecida isotérmicamente a la temperatura T_a muy inferior a T_g

3.4.3. NO-LINEALIDAD

En la figura 19 se puede observar la evolución del volumen, medido como la desviación del equilibrio para 6 experimentos de dilatometría: 3 de contracción, $\delta > 0$ i 3 de expansión $\delta < 0$ (Kovacs, 1963). Es apreciable en dicha representación la asimetría existente entre la contracción y la expansión.

Se ha de destacar también otro hecho importante que es la no-linealidad en la respuesta del sistema. Los círculos de cada curva representan el punto donde se ha relajado un 10% de la perturbación inicial. Para una respuesta lineal, los círculos, tanto en la contracción como en la expansión deberían encontrarse sobre una línea recta vertical, la

marcada desviación de dicha líneas vertical es una muestra de la no-linealidad de la respuesta.

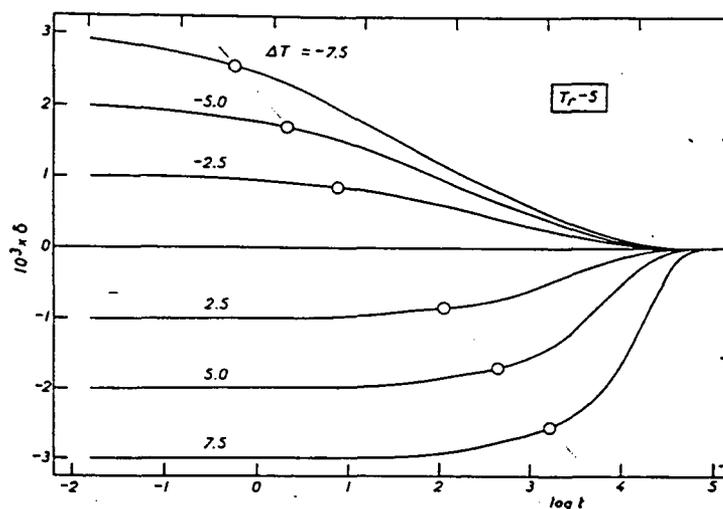


Figura 19. Representación de la desviación del equilibrio frente al tiempo para experimentos de expansión y contracción (Aklonis, 1979).

La evolución isotérmica que se produce al envejecer una muestra a temperatura por debajo de la T_g es un fenómeno no lineal, este hecho conlleva que los tiempos de relajación dependen de la temperatura y de la estructura en cada uno de los estados del vidrio. Así pues para justificar la no-linealidad es necesario especificar el estado estructural en que se encuentra el material. Para dicha especificación existen 2 métodos que son: la utilización del concepto de temperatura ficticia y la utilización del concepto de desviación del equilibrio.

TEMPERATURA FICTICIA.

La temperatura ficticia es un parámetro de orden y fue definida por Tool y Eichlin en 1931 (Tool, 1931), Tool en 1946 (Tool, 1946). y ha sido ampliamente discutido por Narayanaswamy (Narayanaswamy, 1971), Moynihan et al. (Moynihan et al., 1976) y Scherer (Scherer, 1986).

La temperatura ficticia, T_f , medida a partir de los valores de la entalpía, en un vidrio

se define como la temperatura a la cual la entalpía en exceso observada, tendría el valor correspondiente al estado de equilibrio. Según la figura 20, a cada punto experimental, por ejemplo "a", se le asigna un valor de la temperatura ficticia, correspondiente al punto de intersección de la recta que pasa por el punto a y que es paralela a la recta que define el estado del vidrio con la recta de equilibrio del líquido: T_{fa} .

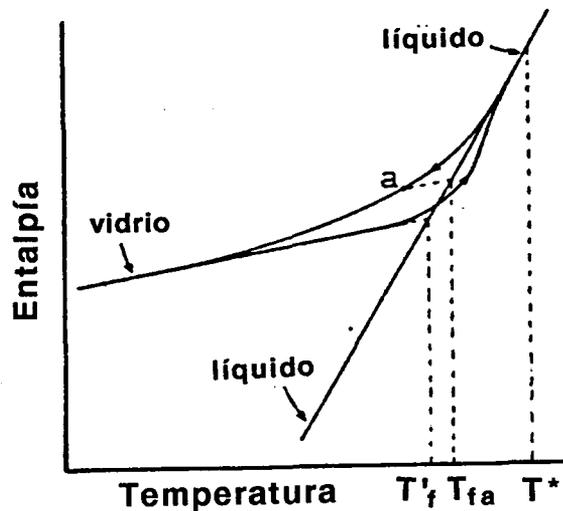


Figura 20. Representación de la entalpía frente a la temperatura indicando el valor correspondiente a la temperatura ficticia para el punto a (Moynihan, 1976)

La definición formal de la temperatura ficticia viene dada por la expresión :

$$H(T) = H_e(T_f) - \int_T^{T_f} C_{p,v} dT \quad [14]$$

donde $H_e(T_f)$ es el valor de la entalpía a la temperatura T_f y $C_{p,v}$ es la capacidad calorífica del vidrio. Así pues la temperatura ficticia representa la parte relajada de la entalpía expresada en unidades de temperatura.

La contribución estructural de la capacidad calorífica se obtiene diferenciando la expresión anterior:

$$\frac{dT_f}{dT} = \frac{|C_p - C_{p,v}|_T}{|C_{p,l} - C_{p,v}|_{T_f}} = \frac{|C_p - C_{p,v}|_T}{\Delta C_p(T_f)} = \frac{|C_p - C_{p,v}|_T}{\Delta C_p(T)} = C_p^N \quad [15]$$

donde $C_{p,l}$ es la capacidad calorífica del líquido, C_p es la capacidad calorífica de la muestra y C_p^N es la capacidad calorífica normalizada. T es una temperatura inferior a T_g .

Según la figura 20 para el líquido: $T_f = T$ por lo que C_p^N valdrá 1 y para el vidrio T_f adquiere el valor constante de T_f' y C_p^N valdrá 0.

El concepto de temperatura ficticia se complica cuando se tiene en cuenta el efecto memoria; en este caso la estructura del material se ha de definir a partir de más de una temperatura ficticia y la temperatura ficticia para una determinada propiedad puede no ser igual que para otra propiedad (Ritland, 1956).

DESVIACIÓN DEL EQUILIBRIO

Un segundo método para la especificación del estado del sistema es el que Kovacs (Kovacs et al., 1976 y 1979) define como la desviación del equilibrio, δ , que para la entalpía se puede expresar:

$$\delta_H = H_2 - H_\infty \quad [16]$$

según la figura 16, H_2 y H_∞ representan el valor de la entalpía en el estado vítreo y la entalpía en el equilibrio a la temperatura T_1 respectivamente..

4. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO

4.1. ANTECEDENTES

Como se ha puesto de manifiesto en el apartado 2, el conocimiento de la transición vítrea y del estado vítreo es importante dado que las propiedades de los materiales amorfos o semicristalinos vienen afectadas por ambas. La entalpía es una de las propiedades más importantes que permite entender y caracterizar la transición vítrea y el estado vítreo.

Los primeros estudios sobre la disminución de entalpía durante el envejecimiento físico se remontan a la década de los años 60 y principio de los 70 (Volkenstein y Sharonov, 1961; Ali y Sheldon, 1970; Petrie, 1972). Con posterioridad muchos han sido los trabajos que se han desarrollado en este campo.

El estudio de la relajación estructural se lleva a cabo según dos vertientes:

- * Una vertiente teórica con el desarrollo de modelos teóricos que, mediante la incorporación de una serie de parámetros cinéticos, permitan justificar y caracterizar la relajación estructural.

- * una vertiente experimental que consiste en ver las distintas respuestas al proceso de la relajación estructural de distintos materiales; ya sean polímeros, mezclas de polímeros, copolímeros, vidrios inorgánicos, etc.

Dentro del grupo de trabajo en el cual he podido desarrollar este proyecto de Tesis Doctoral, se encuentra como campo de estudio la relajación estructural desde un punto de vista experimental en materiales poliméricos. El inicio de estos estudios se remonta hacia 1984 con el estudio de la entalpía de relajación en el poli(tereftalato de etilenglicol). Fruto de estos estudios son la presentación de la tesina que llevaba por título "Estudi de l'envelliment físic del Poli(tereftalat d'etilè) per anàlisi tèrmica" bajo la dirección del Dr. Montserrat, así como las primeras publicaciones sobre envejecimiento físico en 1986 y 1988 (Montserrat y

Cortés, 1986 y 1988).

Continuando con esta línea de trabajo se creyó interesante el estudio de la relajación estructural de una serie de poliésteres lineales con estructuras químicas, que aún siendo similares, presentan diferencias entre ellas.

Hasta el momento muchos de los estudios de relajación estructural realizados en polímeros lineales amorfos se han restringido básicamente al PS, PMMA, PVC y PVOAc; creemos que el estudio que aquí se presenta permite ampliar el conocimiento de la relajación estructural en los polímeros lineales.

4.2 OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

* El estudio del efecto de la estructura química en el proceso de la relajación estructural en una serie de poliésteres lineales amorfos derivados todos ellos del ácido tereftálico o isoftálico: Poli(isoftalato de propilenglicol), poli(tereftalato de propilenglicol), poli(tereftalato de etilenglicol) y poli(tereftalato de dipropilenglicol).

El estudio se realiza mediante la técnica de la calorimetría diferencial de flujo de calor, DSC, sometiendo las muestras a envejecimiento físico a diferentes temperaturas y tiempos de envejecimiento y a ciclos de enfriamiento y calentamiento a distintas velocidades de enfriamiento.

A partir de los resultados experimentales se estudia la cinética de la relajación estructural en dichos materiales por la aplicación del modelo KAHR.

* Estudiar la influencia de la cristalinidad en la relajación entálpica del poli(tereftalato de etilenglicol) semicristalino. Se estudia la distinta respuesta al fenómeno del envejecimiento físico en este polímero para dos grados de cristalinidad distintos.

En la parte I del presente trabajo se han introducido los conceptos fundamentales sobre la diferencia entre polímeros amorfos y semicristalinos; que es la transición vítrea y el estado vítreo con sus características más importantes y se ha hablado de la relajación estructural y de las características más importantes que definen la cinética de la relajación estructural.

En la parte II se describen los polímeros estudiados, se presentan las técnicas utilizadas en el presente trabajo haciendo hincapié en la técnica DSC, y por último se plantea todo el procedimiento experimental seguido tanto en los poliésteres amorfos como en el poli(tereftalato de etilenglicol) semicristalino.

En la parte III se estudia ampliamente la relajación estructural en los poliésteres amorfos. En primer lugar se presentan los resultados obtenidos para los diferentes tratamientos. A continuación se procede al estudio de la cinética de la relajación estructural de los poliésteres con la evaluación de los parámetros cinéticos que caracterizan la relajación y se discuten los resultados obtenidos.

En la parte IV se estudia el envejecimiento físico del poli(tereftalato de etilenglicol) para dos grados de cristalinidad distintos; se presentan los resultados experimentales obtenidos y se discute el distinto comportamiento según el grado de cristalinidad en función de la distinta morfología que puede presentar dicho polímero según sea su grado de cristalinidad.

Por último en la Parte V se resumen los resultados obtenidos así como las principales conclusiones a las que se ha llegado tras la realización del presente estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- Aklonis J.J., MacKnight W.J. y Shen M. "Introduction to Polymer Viscoelasticity". Cap 4 Ed. Wiley-Interscience. (1976).
- Aklonis J.J. y Kovacs A.J. "Contemporary Topics in Polymer Science" Vol 3 Plenum Publishing Corporation (1979) 267.
- Ali M.S. y Sheldon R.P. J. Appl. Poly. Sci. **14** (1970) 2619.
- Angell C.A. y Goldstein M. Ann. N.Y. Acad. Sci. (1986) 484.
- Aras I. y Richardson M.J. Polymer **30** (1989) 2246.
- Bassett D.C. "Principles of Polymer Morphology". Cambridge University Press (1981).
- Bauwens-Crowet C. y Bauwens J.C. Polymer **23** (1982) 1599.
- Bauwens J.C. Polymer **25** (1984) 1523.
- Bueche F. "Physical Properties of Polymers", Publisher Inc. (1962).
- Buerger D.E. y Boyd R.H. Macromolecules **22** (1989) 2694.
- Chow T.S. J. Poly. Sci., Poly. Phy. **25** (1987) 137.
- Cortés P. y Montserrat S. Makromol. Chem., Macromol. Symp. **27** (1989) 279.
- Cowie J.M.G. "Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials" Cap 12. (1991)
- Davies R.O. y Jones G.O. Adv. Phys. **2** (1953) 370.
- DiMarzio E.A. y Goldstein M. Macromolecules **10** (1977) 1407.
- Ehrenfest P. Proc. K. Ned. Akad. Wet. **36** (1933) 153.
- Fox T.G. y Flory P.J. J. Appl. Phys. **21** (1950) 581.
- Gennes P.G. "Scaling Concepts in Polymer Physics". Cornell University Press (1979).
- Haward R.N. "The Physics of Glassy Polymers". Wiley, New York (1973).
- Hodge I.M. y Berens A.R. Macromolecules **15** (1982) 762.
- Hosemann R. J. Appl. Phys. **34** (1963) 25.
- Hutchinson J.M. y Ruddy M. J. Poly. Sci., Poly. Phy. **26** (1988) 2341.
- Illers K.H. Makromol. Chem. **127** (1969) 1.
- Ito E., Tajima K. y Kobayashi Y. Polymer **24** (1983) 877.

- Khoman G.T. y Peek R.L. *Ind. Eng. Chem.* **20** (1928) 81.
- Kimura S. y Namoikawa N. *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **32 Supp** (1929) 196.
- Kovacs A. J. *J.Poly.Sci.* **301** (1958) 31.
- Kovacs A.J. *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **3** (1963) 394.
- Kovacs A.J. *J. Poly. Sci., Polym. Phys.* **14** (1976) 1575.
- Kovacs A.J., Aklonis J.J., Hutchinson J.M. y Ramos A.R. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **17** (1979) 1097.
- Matsuoka S. y Bair H.E. *J. Appl. Phys.* **48** (1977) 4058.
- Matsuoka S. *Poly. Eng. & Sci.* **21** (1981) 907.
- Matsuoka S., Williams G, Johnson G.E., Anderson E.W. y Furukawa T. *Macromolecules* **18** (1985) 2652
- McKenna G.B. "Comprehessive Polymer Science. Polymer Properties" Vol 2 (1990) Cap 10.
- Mininni M., Moore R.S., Flick J.R. y Petrie S.E.B. *Macromol Sci. Phys.* **B8** (1973) 343.
- Montserrat S. y Cortés P. *Anales de Quimica* **82A** (1986) 499
- Montserrat S. y Cortés P. *Makromol. Chem., Macromol Symp.* **20/21** (1988) 389..
- Montserrat S., Colomer P. y Belana J. *J. Mat. Sci.* **2** (1992) 217.
- Moynihan C.T., Macedo P.B., Montrose C.J., Gupta P.K., DeBolt M.A., Dill, J.F., Dom B.E., Drake P.W., Easteal A.J., Elterman P.B., Moeller R.P., Sasabe H. y Wilder J.A. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **279** (1976) 15.
- Narayanaswamy O.S. *J. Am. Ceram. Soc.* **54** (1971) 491.
- Ophir Z.H., Emerson J.A. y Wilkes G.L. *J. Appl. Phys.* **69** (1978) 5032.
- O'Reilly J.M. Mosher R.A. *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 5137.
- O'Reilly J.M. y Goldstein M. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* (1981) 371.
- Petrie S.E.B. *J. Poly. Sci. Part A-2* **10** (1972) 1255.
- Petrie S.E.B. *J. Macromol. Sci. Phys.* **8L2, (2)** (1976) 225.
- Prigogine I. y Defay R. "Termodinamique Chimique". Edition Desoer. Liège. Belgium (1950).
- Rekhsen S. M. *J. Non-Cryst. Solids* **84** (1986) 68.
- Richardson M.J. y Savill N.G. *Polymer* **16** (1975) 753.

- Richardson M.J. y Savill N.G. *Polymer* **18** (1977) 413.
Richardson M.J. y Savill N.G. *Brit. Poly.* **11** (1979) 123.
- Riesen R. Wyden H. Mettler: Operating Instruccions TA4000 System.
- Ritland H.N. *J. Amer. Ceram. Soc.* **39** (1956) 403.
- Roberts G.E. y Whitz E.F.T. "Relaxation Proces in Amorphous Polymers", **Cap 3** Ed Howard (1973).
- Ruhemann M. y Simon F. *Z. Physik Chem. A* **138** (1928) 1.
- Scherer G.W. "Relaxation in Glasses and Composites". Wiley, New York (1986)
- Schultz A.R. y Young A.L. *Macromolecules.* **13** (1980) 633.
- Schultz J.M. *Poly. Engi. & Sci.* **24** (1984) 770.
- Struik L.C.E. "Physical Aging in amorphous Polymers and other materials". Elsevier, Amsterdam (1978).
- Struik L.C.E. *Polymer* **28** (1987) 1521.
- Struik L.C.E. *Polymer* **28** (1987) 1534.
- Struik L.C.E. *Polymer* **30** (1989) 799.
- Struik L.C.E. *Polymer* **30** (1989) 815.
- Tant M.R. y Wilkes G.L. *Poly. Eng. Sci.* **21** (1981) 874.
- Tool A.Q. y Eichlin C.G. *J. Am. Ceram. Soc.* **14** (1931) 276.
- Tool A.Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **29** (1946) 240.
- Volkenstein M.V. y Sharonov Yu. A. *Vysokmol. Soed.* **3** (1961) 1739.
- Wunderlich B. "Macromolecular Physics", **Vol 1**, Academic Press (1973).
- Wunderlich B. "Macromolecular Physics", **Vol 2**, Academic Press (1976).
- Wyzgosky M.G. *J. Appl. Poly. Sci.* **25** (1980) 1455.
- Yoshida H. y Kobayashi Y. *Polymer Communications* **24** (1983) 336.

PARTE II

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

5. MATERIALES UTILIZADOS

Los materiales utilizados para la realización del presente trabajo han sido todos ellos poliésteres derivados del ácido tereftálico o isoftálico. Se ha estudiado los siguientes poliésteres:

PPIP poli(isoftalato de propilenglicol)

PPTP poli(tereftalato de propilenglicol)

PETP poli(tereftalato de etilenglicol)

PDPT poli(tereftalato de dipropilenglicol)

5.1. OBTENCIÓN DE LOS POLIÉSTERES

PETP

Este material es un polímero comercial que nos ha sido suministrado por La Seda de Barcelona S.A. bajo la forma de grano calidad fibra en estado amorfo y con una masa molecular, $M_n = 20\ 000$.

El PETP es un poliéster que se puede obtener por policondensación del ácido tereftálico y del etilenglicol (McCrum et al., 1967)

PPIP, PPTP y PDPT

Todos estos poliésteres nos han sido suministrados por los Drs. E. Riande y J. Guzmán del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (C.S.I.C.C) de Madrid. Los poliésteres se han obtenido por reacción de policondensación en el estado fundido, entre el

tereftalato o isoftalato de dimetilo con los correspondientes alcoholes, en presencia del correspondiente catalizador:

PPIP. Reacción entre el isotereftalato de dimetilo con el 1,2-propanodiol en la relación 1:2,2, en presencia de tetraisopropóxido de titanio como catalizador (Pérez et al., 1988).

PPTP. Reacción entre el tereftalato de dimetil con el 1,2-propanodiol en la relación 1:2,2, en presencia de isopropiltitanato como catalizador (Pérez et al., 1988; Diaz-Calleja et al., 1989) .

PDPT. En una primera etapa se sintetiza uno de los tres isómeros del dipropilenglicol, el 1,1' oxidi-2-propanol según el método de Sexton y Britton (Sexton y Britton, 1953). La reacción de polimerización se realiza entre el tereftalato de dimetil con el dipropilenglicol en la proporción 1:2,2, en presencia de isopropiltitanato como catalizador.

Con posterioridad a la síntesis de estos polímeros se paso a su fraccionamiento utilizando el cloroformo como disolvente y como precipitante, el metanol.

En este estudio se han utilizado las fracciones con las siguientes masas moleculares:

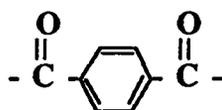
PPIP $M_n = 11\ 000$

PPTP $M_n = 9\ 300$

PDPT $M_n = 9\ 700$

5.2. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LOS POLIESTERES

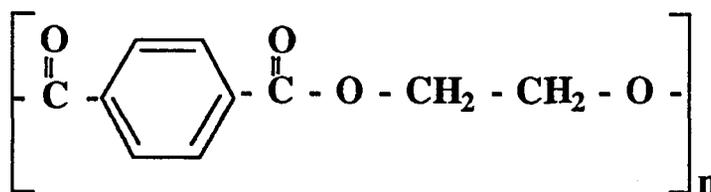
En todos los poliésteres objeto de nuestro estudio la cadena principal no es plana debido a las diferentes rotaciones que se producen alrededor de los enlaces C - O, aunque el grupo



si que es plano. Estudios de espectroscopía infrarroja, rayos X y datos cristalográficos realizados sobre poliésteres alifáticos indican que el grupo éster es plano y que la conformación trans se ve favorecida frente a la forma cis; esta forma se ve desfavorecida por la repulsión que se produce entre el CH₂ del grupo alquilo y el CH del anillo benzénico (Hummel et al., 1980 y Saiz et al., 1981).

PETP

La unidad estructural del PETP es:



Este polímero puede encontrarse en estado amorfo a temperatura ambiente si se enfría rápidamente desde el estado fundido.

Por calentamiento del sólido amorfo puede cristalizar a partir de los 110°C, presentando un máximo de la cristalinidad hacia los 130°C.

La temperatura de fusión se encuentra entre los 255 y los 260°C.

El valor de la T_g obtenida por dilatometría es de 64°C y el valor medido por calorimetría diferencial es de 77 ± 1°C para una velocidad de calentamiento de 10°C min⁻¹.

Los valores del parámetro de solubilidad, δ , y de la entropía configuracional, S_c, para este polímero son respectivamente: 10,7 cal^{1/2} cm^{-3/2} (Burrell, 1975) y 1,17 cal K⁻¹ (mol de enlace)⁻¹ (Riande, 1978).

Los estudios realizados en espectroscopía infrarroja y RMN en el PETP (Lin et al., 1983) presentan una diferencia de absorción entre 5 y 15 μm para el polímero amorfo y semicristalino, esta diferencia se asocia a la isomería rotacional correspondiente al grupo -

$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$. En el PETP amorfo se observa una máxima absorción para la forma gauche, intermedia entre la forma cis y la forma trans; mientras que en el PETP semicristalino la máxima absorción corresponde a la forma trans. Estudios realizados por RMN indican que en el PETP amorfo y a temperaturas inferiores a la T_g , se empiezan a detectar rotaciones de los grupos $-\text{CH}_2 -$, y que dichas rotaciones aumentan cuando se calienta el polímero hasta temperaturas por encima de la T_g .

La celda cristalina del PETP es triclinica con una rotación de $\pm 66^\circ$ para la conformación trans en el $-\text{C} - \text{O} -$ del glicol, figura 21.

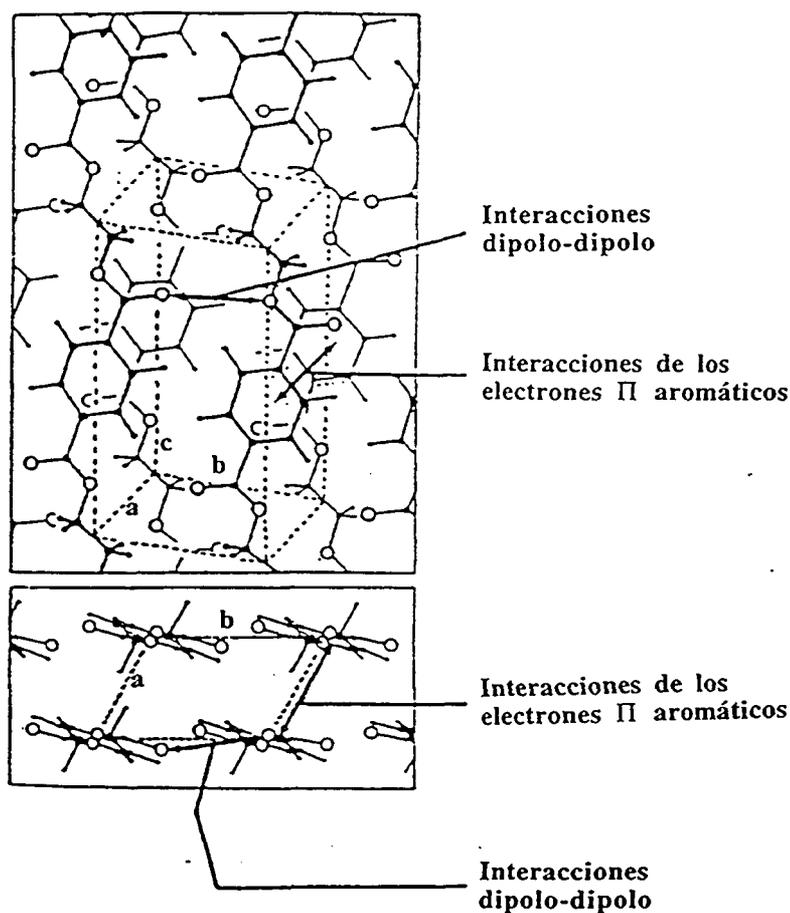


Figura 21. Celda elemental triclinica del PETP en fase cristalina.

Los parámetros de la celda cristalina son:

$$a = 4,56 \text{ \AA} \qquad \alpha = 98,5^\circ$$

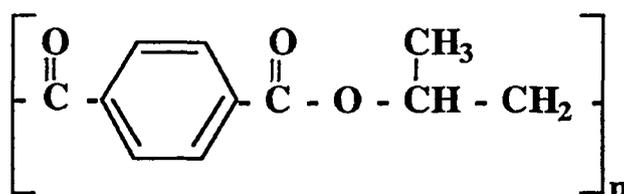
$$b = 5,94 \text{ \AA} \qquad \beta = 118^\circ$$

$$c = 10,75 \text{ \AA} \qquad \gamma = 112^\circ$$

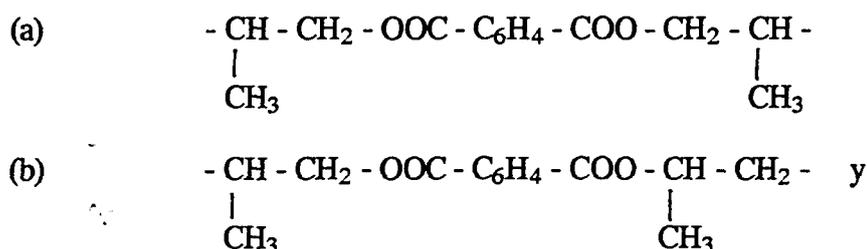
En la figura 21 se puede observar que el eje *c* de la celda elemental se encuentra en la misma dirección que las cadenas de polímero, el eje *a* se encuentra a lo largo de la línea de interacción de los electrones Π situados en los anillos aromáticos y el eje *b* en la línea de interacción dipolo-dipolo entre las cadenas.

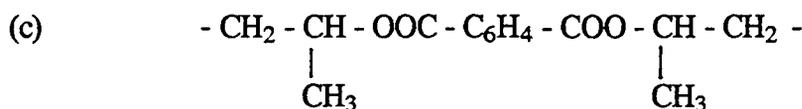
PPTP

Su unidad estructural es:



Este poliéster se puede considerar como un copolímero compuesto por las unidades:
 - $\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ - y - $\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}$ -. Dada la diferente reactividad de los alcoholes primarios y secundarios se puede originar una distribución de forma aleatoria de las unidades estructurales. El análisis por RMN (Pérez et al., 1988) permite deducir la presencia de tres isómeros de este polímero:





siendo el más abundante el (b).

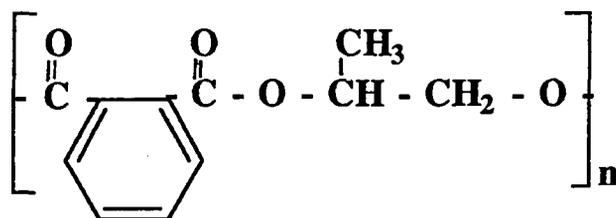
A diferencia del PETP este es un polímero completamente amorfo que no presenta cristalización; la sustitución de un átomo de hidrógeno del glicol en el PETP por un grupo metilo modifica las propiedades conformacionales de tal modo que hacen que el PPTP sea un polímero totalmente amorfo (Riande et al., 1987).

La Tg medida para este polímero por calorimetría diferencial es de $95 \pm 1^\circ\text{C}$ para una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Los valores del parámetro de solubilidad, δ , y de la entropía configuracional, S_c , para este polímero son respectivamente: $9,5 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ y $1,00 \text{ cal K}^{-1} (\text{mol de enlace})^{-1}$ (Pérez et al., 1988).

PPIP

Su unidad estructural es:



Al igual que en el PPTP este polímero se puede considerar como un copolímero formado por: $-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ y $-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$, pero a diferencia del PPTP y dado que en las medidas por RMN se produce un acoplamiento entre los protones aromáticos, no es posible llegar a establecer el grado de aleatoriedad en los posibles isómeros que se forman en la reacción de polimerización (Pérez et al., 1988).

Al igual que el PPTP, éste es un polímero completamente amorfo sin que se observe

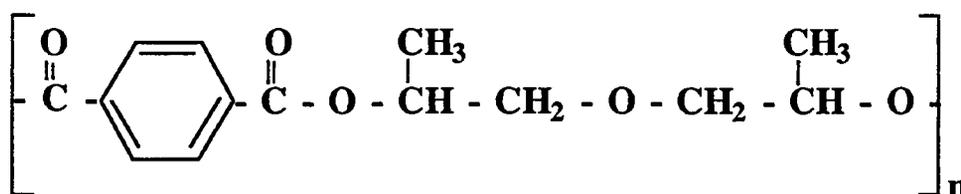
su cristalización.

La Tg medida por calorimetría diferencial para este polímero es de $77 \pm 1^\circ\text{C}$ para una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Los valores del parámetro de solubilidad, δ , y de la entropía configuracional, S_c , para este polímero son respectivamente: $9,4 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ y $1,00 \text{ cal K}^{-1} (\text{mol de enlace})^{-1}$ (Perez et al., 1988).

PDPT

Su unidad estructural es:



Este polímero ha sido caracterizado por RMN encontrándose que existen dos isómeros del mismo:

- (a) $-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ y
- (b) $-\text{OCC}_6\text{H}_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$

viéndose que existe una relación de abundancia entre (a) y (b) de 85 a 15 ya que es más reactivo un alcohol primario que uno de secundario. La conformación más favorecida para los enlaces $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ parece ser la conformación gauche mientras que para el resto de los enlaces, y sobre todo los enlaces con el grupo éter, se presenta como más favorecida la conformación trans (Diaz-Calleja et al., 1989).

Este también es un polímero completamente amorfo que no presenta cristalización y su Tg medida por calorimetría diferencial es de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ para una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Los valores del parámetro de solubilidad, δ , y de la entropía conformacional, S_c , para este polímero son respectivamente: $9,8 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ (Van Krevelen, 1976) y $0,84 \text{ cal K}^{-1} (\text{mol de enlace})^{-1}$ (Diaz-Calleja et al., 1989).

6. TÉCNICAS INSTRUMENTALES

6.1. EL ANÁLISIS TÉRMICO

El análisis térmico estudia esencialmente el efecto del calor sobre los materiales. Dicho efecto ya fue objeto de estudio en los tiempos antiguos y fue evolucionando hasta llegar al que se describe como el primer experimento de análisis térmico, que fue realizado por Le Châtelier en 1887 al estudiar el comportamiento térmico de cinco arcillas al ser calentadas en un horno a una velocidad de aproximadamente $100^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta una temperatura superior a los 1000°C .

En 1899 W.C. Robert-Austen introduce el aspecto diferencial: la medida de la diferencia de temperatura entre la muestra y una referencia inerte en función de la temperatura (Szabadváry y Buzágh-Gere, 1979; Mackenzie et al., 1984, 1985).

De acuerdo con la definición dada por el comité de nomenclatura de la Confederación Internacional para el Análisis Térmico (ICTA), El Análisis Térmico es un conjunto de técnicas en las cuales se mide una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura mientras la sustancia esta sujeta a un programa de temperaturas (Meiseñ y Og, 1984).

Todos los instrumento de análisis térmico tienen una serie de elementos en común, como se ilustra en la figura 22. La diversidad de técnicas es función de la variedad de propiedades físicas que se midan, y la multiplicidad de transductores utilizados para convertir estas propiedades en señales eléctricas (Brown, 1988).

Las medidas son normalmente continuas y la velocidad de calentamiento o de enfriamiento es normalmente lineal con el tiempo. El resultado de estas medidas es una curva de análisis térmico o termograma, figura 23, y los sucesos que en ella aparecen (picos, discontinuidades, cambios en la pendiente, etc.) se relacionan con los sucesos

térmicos que se producen en la muestra.

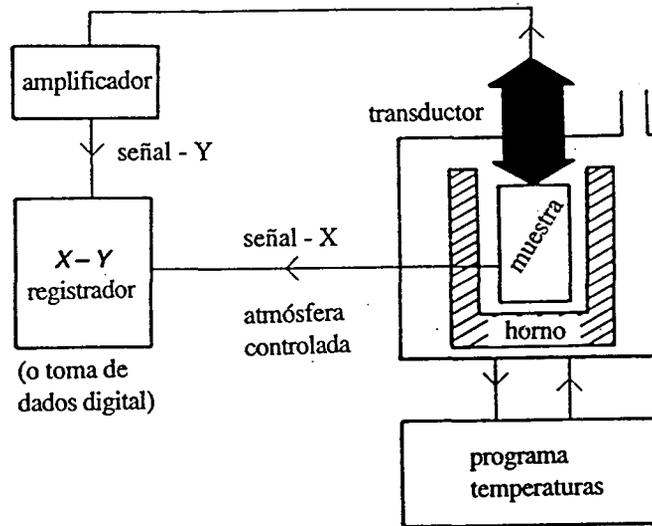


Figura 22. Esquema general de un instrumento de análisis térmico.

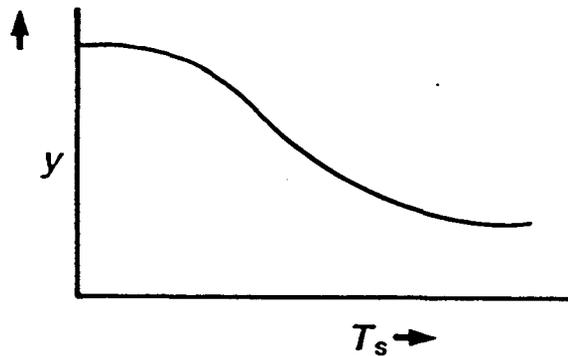


Figura 23. Curva de análisis térmico.
Y representa la propiedad física medida

A partir del termograma se puede obtener información de:

- * La naturaleza del proceso; si se trata de un proceso exotérmico o endotérmico.
- * La cantidad de calor que se produce.
- * La velocidad a la que se produce la transición; ésta queda reflejada por la amplitud del pico.
- * La temperatura a la que se produce el proceso.

Las técnicas de análisis térmico más importantes son:

NOMBRE	ABREVIACIÓN	PROPIEDAD MEDIDA
Análisis Térmico Diferencial	ATD	Diferencia de temperaturas
Calorimetría Diferencial de Barrido	DSC	Potencia calorífica
Termogravimetría	TG	Masa
Análisis termomecánico	TMA	Deformación
Análisis Térmico Dinámico-mecánico	DMA	Módulo elástico o cizalla de almacenamiento, de pérdida y $\text{tg } \delta$.

6.1.1. DSC DE FLUJO DE CALOR

Esta técnica tiene sus orígenes en el ATD clásico (Rollet y Bonaziz, 1972).

En esta técnica la muestra y la referencia se colocan en unos pequeños crisoles que se sitúan sobre una placa de flujo calorífico, figura 24.

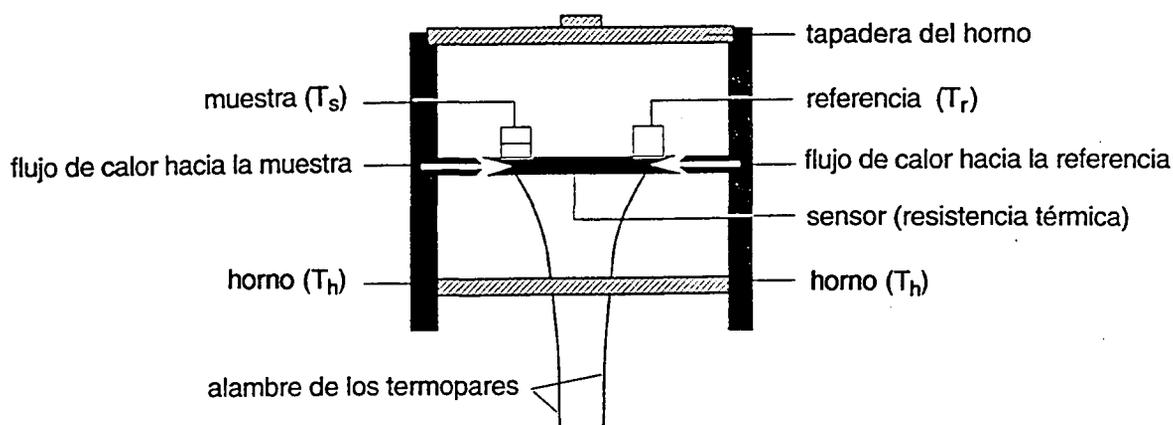


Figura 24. Esquema de una célula DSC de flujo de calor

Esta placa genera un flujo de calor controlado desde la pared del horno hasta la muestra y la referencia. La medida de la temperatura se realiza por la colocación de 2

termopares situados sobre la placa directamente debajo de los crisoles y en contacto con éstos. Así pues la influencia de los cambios en la resistencia de la muestra se eliminan y es posible medir los cambios entálpicos que se producen en la misma.

6.1.1.1. DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LA TÉCNICA DSC DE FLUJO DE CALOR. ECUACIÓN BÁSICA

El aumento del flujo de calor de la muestra por unidad de tiempo, $Q_s/\Delta t$, expresado en mW, tiene su origen en el horno y en la referencia; así pues si se aplica la ley de enfriamiento de Newton se puede escribir la siguiente ecuación:

$$\frac{Q_s}{\Delta t} = \frac{Q_{hs}}{\Delta t} + \frac{Q_{rs}}{\Delta t} = K_{hs} (T_h - T_s) + K_{rs} (T_r - T_s) \quad [17]$$

donde: K_{hs} es el coeficiente de transferencia de calor entre el horno y la muestra.

K_{rs} es el coeficiente de transferencia de calor entre la referencia y la muestra.

Tanto K_{hs} como K_{rs} están relacionados con la resistencia térmica, R_{th} , según la expresión: $K = 1/R_{th}$.

T_h es la temperatura del horno.

T_s es la temperatura de la muestra

T_r es la temperatura de la referencia

Aunque todas las ecuaciones son una aproximación, nos pueden dar idea del principio de medida de esta técnica.

$Q/\Delta t$ es el flujo de calor usado para calentar la muestra. Si \dot{q} es el calor de reacción o de la transición:

$$\frac{Q_s}{\Delta t} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} \quad [18]$$

donde C_s es la capacidad calorífica de la muestra más el crisol que la contiene.

Combinando la ecuación [17] y [18] se obtiene:

$$\frac{Q_s}{\Delta t} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \dot{q} = K_{hs} (T_h - T_s) + K_{rs} (T_r - T_s) \quad [19]$$

Un tratamiento similar permite obtener para la referencia:

$$\frac{Q_r}{\Delta t} = C_r \frac{dT_r}{dt} = K_{hr} (T_h - T_r) + K_{rs} (T_s - T_r) \quad [20]$$

dado que la referencia es inerte, el termino \dot{q} no aparece en esta ecuación.

Si se supone que en el instrumento existe una perfecta simetría, o sea que los coeficientes de transferencia de calor del horno hacia la muestra y del horno hacia la referencia son iguales, se puede realizar la siguiente aproximación : $K_{hs} = K_{hr} = K'$, la combinación de las ecuaciones [19] y [20] nos da:

$$C_s \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt} + \dot{q} = (K' + 2K_{rs})(T_r - T_s) \quad [21]$$

Si $T_s = T_r - (T_r - T_s)$ y $K' + 2K_{rs} = K$, se puede llegar a obtener:

$$(T_r - T_s) = \Delta T = \frac{(C_s - C_r)}{K} \frac{dT_r}{dt} - \frac{C_s}{K} \frac{d(\Delta T)}{dt} + \frac{\dot{q}}{K} \quad [22]$$

En esta ecuación ΔT depende de 3 términos:

$$\frac{(C_s - C_r)}{K} \frac{dT_r}{dt}$$

Este término esta relacionado con la diferencia entre la capacidad calorífica de la muestra y la referencia, provocando un desplazamiento de la línea base cuando se inicia el experimento.

$$\frac{C_s}{K} \frac{d(\Delta T)}{dt}$$

$d(\Delta T)/dt$ es la pendiente de la curva DSC, que no es igual a cero durante la transición. C_s/K es el denominado tiempo constante.

$$\frac{\dot{q}}{K}$$

Es el flujo de calor asociado con la reacción o la transición.

6.1.1.2. OBTENCIÓN DE LA SEÑAL CALORIMÉTRICA

En la figura 25 a) se ha representado la variación de la temperatura del horno, muestra y referencia con el tiempo y en la figura 25 b) se ha representado ΔT frente al tiempo, para un experimento en el que se produce un proceso endotérmico, en este caso la fusión de la muestra.

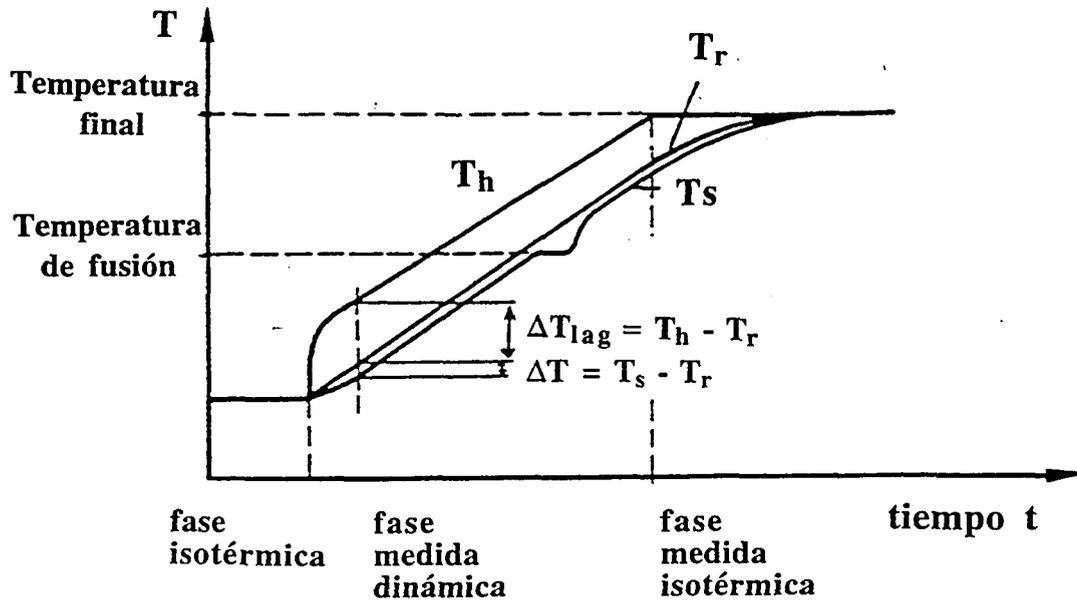
Inicialmente la diferencia de temperaturas será constante si el horno se calienta a velocidad constante. Si la muestra experimenta una cierta reacción o proceso en el que se produce una absorción o desprendimiento de calor, la diferencia de temperaturas ya no será constante.

La magnitud ΔT en un momento dado es proporcional a (McNaughton y Mortimer, 1975):

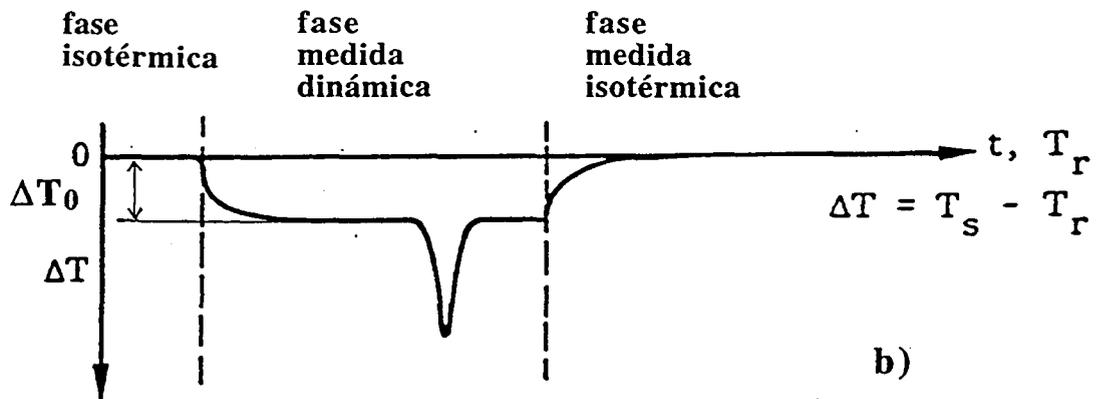
- * El cambio de entalpía.
- * La capacidad calorífica.
- * La resistencia térmica total al flujo de calor.

El término ΔT_{lag} está relacionado con el denominado tiempo de retardo y representa el tiempo constante necesario para la equilibración entre el horno y el sensor DSC. Este tiempo es característico de la sonda de medición; en la mayoría de aparatos comerciales existe un buen contacto térmico por lo que este tiempo es pequeño, del orden de unos pocos segundos.

ΔT_0 es la desviación de la línea base debido a la diferencia entre las capacidades caloríficas de la muestra y de la referencia, como ya se ha comentado anteriormente.



a)



b)

Figura 25. a) Medida de la temperatura en la célula DSC en función del tiempo.
 b) Señal ΔT en función del tiempo y de la temperatura de referencia respectivamente.

Si se expresa el cambio en la entalpia de la muestra como $\Delta H/\Delta t$, éste será igual a la diferencia entre el flujo de calor de la muestra y la referencia:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{Q_s}{\Delta t} - \frac{Q_r}{\Delta t} \quad [23]$$

Sustituyendo $Q_s/\Delta t$ y $Q_r/\Delta t$ según las ecuaciones [19] y [20], si se tiene en cuenta que:

$K_{hs} = K_{hr} = K'$, que $K' + 2K_{rs} = K$ y que $K = 1/R_{th}$, se obtiene:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = - \frac{T_s - T_r}{R_{th}} = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad [24]$$

dado que ΔT se mide con un termopar se puede aplicar la relación:

$$\Delta T = \frac{\Delta U}{S}$$

donde: * ΔU representa la variación de la tensión termoeléctrica de la cabeza de medida expresada en μV

* S es la sensibilidad de los termopares diferenciales expresada en $\mu V ^\circ C^{-1}$

la expresión [24] se transforma en:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{\Delta U}{R_{th} S} = \frac{\Delta U}{E} \quad [25]$$

$E = R_{th} S$ es la denominada sensibilidad calorimétrica. La información calorimétrica depende de la precisión en que se conozca la sensibilidad calorimétrica, E . En un sistema calorimétrico propiamente dicho E ha de cumplir las siguientes condiciones (Schlichenmaier,1992)

- * E debe ser independiente de la masa de muestra
- * E debe ser independiente de la velocidad de calentamiento
- * La relación entre E y la temperatura se ha de conocer de la forma más precisa posible.

E se puede dividir en dos términos:

E_{rel} : es un término que depende de la temperatura. Normalmente la

dependencia entre E_{rel} y la temperatura es una expresión polinómica del tipo:

$$A + BT + CT^2.$$

E_{in} : es un término independiente de la temperatura.

Expresando E como $E_{rel} E_{in}$ la ecuación [25] se transforma en:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{\Delta U}{E_{rel} E_{in}} \quad [26]$$

6.1.1.3. FACTORES QUE AFECTAN A LAS CURVAS DSC

Una buena medida calorimétrica requiere la utilización de muestras pequeñas y que tengan un buen contacto con el crisol que las contiene para evitar la creación de gradientes de temperatura, así como un buen contacto entre el crisol y el soporte que los une a las paredes del horno.

A continuación se dan una serie de factores que pueden afectar y modificar la señal calorimétrica, causando errores apreciables en la obtención de los resultados. Se pueden dividir en los siguientes grupos (Martín Godoy, 1992):

FACTORES RELACIONADOS CON LA INSTRUMENTACION

- * Crisoles. La naturaleza de los crisoles se elige en función del carácter químico del producto, tipo de atmósfera, etc. Generalmente son metálicos y de forma cilíndrica,
- * Simetría del montaje. Los crisoles y portacrisoles se deben distribuir en el horno con la mayor simetría posible. La asimetría, por pequeña que sea, es la causa principal de la deriva en la línea base.
- * Termopares. Es importante el tipo, tamaño y la posición respecto a la muestra.

FACTORES RELACIONADOS CON LA ATMOSFERA DE TRABAJO

La atmósfera existente en el interior del horno puede ser: inerte o reaccionante. El tipo

de atmósfera tiene un papel importante en la interpretación, tanto cualitativa como cuantitativa del fenómeno analizado. Por ejemplo, puede traducirse en la obtención de temperaturas inferiores a las reales.

FACTORES RELACIONADOS CON LA MUESTRA.

- * La masa. El área del pico es proporcional a la masa. Además pueden provocarse gradientes de temperatura con consecuencias en la cinética de reacción.
- * Tamaño del grano y empaquetamiento de la muestra.
- * Conductividad térmica y capacidad calorífica de la muestra.

FACTORES RELACIONADOS CON LA REFERENCIA.

La elección de la referencia se limita a un pequeño número de sustancias inertes en el rango de temperaturas y en la atmósfera de trabajo. Normalmente se elige un crisol vacío.

FACTORES EXPERIMENTALES

Uno de los factores más importantes en la forma del pico es la velocidad de calentamiento o enfriamiento. Velocidades de calentamiento altas hacen que las transiciones ocurran a temperaturas más altas, completándose en menos tiempo. Como consecuencia los picos DSC obtenidos son más altos y estrechos.

6.1.2. TERMOGRAVIMETRÍA

Esta técnica consiste en la medida de los cambios en la masa de la muestra con la temperatura. El instrumento utilizado en esta técnica consta de una microbalanza electrónica conectada con un horno que está sometido a un programa de temperaturas, figura 26.

Como puede observarse en la figura 26, la muestra se sitúa en un crisol situado sobre una plataforma que esta suspendida desde la balanza con un cable o cadena de platino o

cuarzo quedando introducida dentro del horno que puede ser calentado o enfriado a una determinada temperatura.

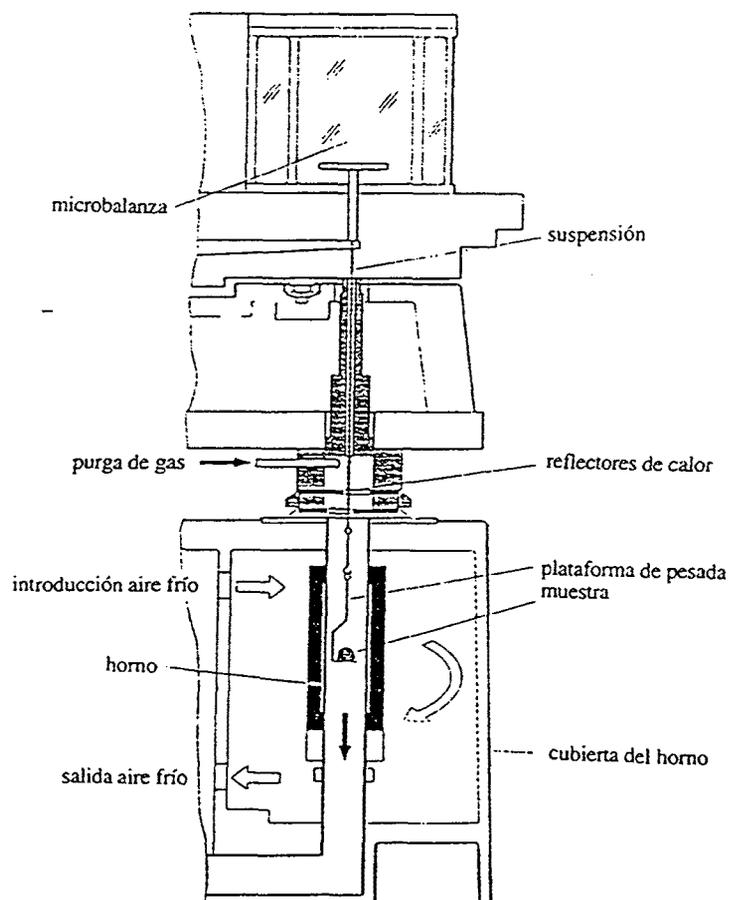
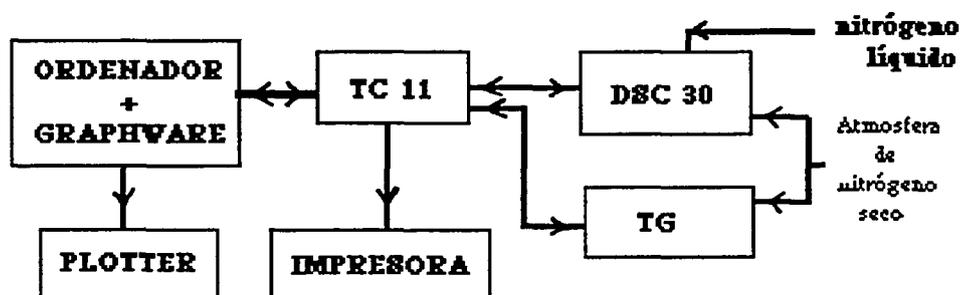


Figura 26. Esquema de la termobalanza Mettler

La señal que se obtiene es la masa de la muestra que se puede representar en función de la temperatura, obteniéndose las curvas TG.

6.1.3. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

El sistema utilizado en la obtención de las medidas térmicas ha sido el sistema Mettler TA4000 del cual se representa el siguiente esquema:



Dicho sistema consta de las siguientes partes:

TÉCNICA DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE FLUJO DE CALOR

Consta de una célula de análisis u horno DSC 30 controlado por el microprocesador TC11, figura 27.

En dicha célula se pueden realizar medidas desde -170°C hasta 600°C con una precisión de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

La célula posee un sensor de alta sensibilidad que permite que la sensibilidad del flujo de calor sea de aproximadamente unos 900 puntos con un intervalo de medida de $\pm 17 \text{ mW}$ y con una señal DSC por ruido de $0,006 \text{ mW}$.

La precisión en la medida de la entalpía es del 2% y la reproducibilidad del 0,5%.

La velocidad de calentamiento puede oscilar entre 0 a $100^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ y la de enfriamiento varia según sea o no controlada, de forma que si no es controlada tiene una velocidad promedio de $65^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ y si es controlada será de $20^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ como máximo hasta 0°C y de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ hasta -170°C .

El medio de enfriamiento es nitrógeno líquido. Para evitar posibles reacciones paralelas de oxidación se utiliza una purga de nitrógeno gas que actúa en un caudal de unos 70 mL min^{-1} .

La masa de muestra óptima para la realización de medidas se estima en unos 10 mg.

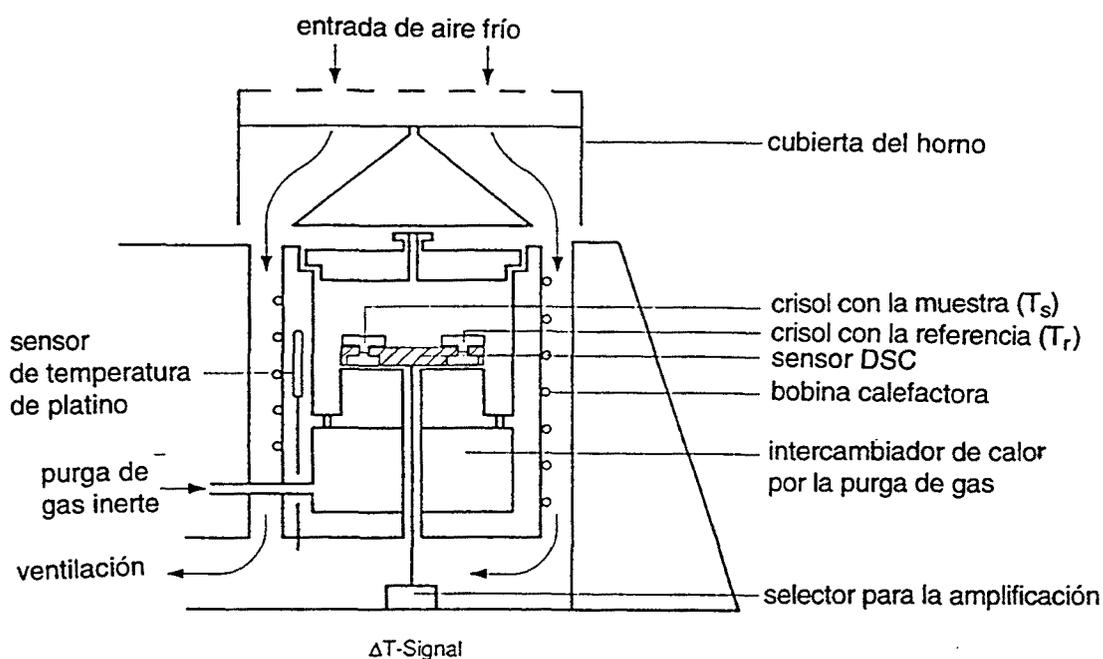


Figura 27. Esquema de la célula DSC 30 Mettler

TÉCNICA DE LA TERMOGRAVIMETRÍA

Consta de una termobalanza compuesta de una microbalanza que lleva en su base un horno controlado por el microprocesador TC11, figura 26.

En dicho aparato se pueden realizar medidas entre la temperatura ambiente y 1000°C con una precisión de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

La velocidad de calentamiento y enfriamiento va de 0 a $100^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, con un tiempo de enfriamiento desde 1000 hasta 100°C de 18 minutos.

El rango de pesada se encuentra entre 0 y 5100 mg con una resolución de $1\ \mu\text{g}$ hasta los 99,99 mg, de $10\ \mu\text{g}$ hasta los 999,999 mg y de $100\ \mu\text{g}$ por encima de 1 g.

Se utiliza una purga de nitrógeno para evitar posibles reacciones paralelas de oxidación con un caudal de $200\ \text{mLmin}^{-1}$.

La cantidad de muestra a utilizar se estima óptima en unos 10 mg.

MICROPROCESADOR TC11

Sus funciones principales son:

- * La entrada de los datos requeridos para la operación a realizar en la célula DSC30 o en la termobalanza, TG.
- * El control del horno de medida, ya sea la célula DSC30 como la TG.
- * La obtención y almacenamiento de los datos de cada análisis para su posterior evaluación.
- * El análisis de la curva medida utilizando distintos métodos de evaluación para el cálculo final de un resultado numérico.
- * Almacenar y usar métodos permanentemente. Estos métodos contienen instrucciones para el programa de temperatura, para la evaluación de los datos y para la presentación del resultado de un análisis individual.
- * Permite transferir a un ordenador todos los datos relativos a datos experimentales, tablas de valores o resultados finales de una evaluación para su posterior análisis numérico en el propio ordenador.

Conectada al microprocesador se encuentra una impresora Print Swiss Matrix que recoge el gráfico que se obtiene del proceso, así como de cualquier evaluación que se realice.

ORDENADOR Y PROGRAMA TA72 GRAPH-WARE

Se dispone de un ordenador PC-compatible que lleva incorporado el programa TA72 GraphWare. Con este sistema se pueden almacenar los datos obtenidos en un determinado análisis, se puede visualizar en la pantalla la curva obtenida en un determinado análisis, su comparación con otro análisis realizado con anterioridad, así como su posterior evaluación para la obtención de un resultado numérico.

El ordenador se encuentra conectado a un plotter Roland que permite la representación de los gráficos obtenidos tras la aplicación del programa TA72 Graph-Ware.

6.1.4. CALIBRACIÓN Y ERRORES DEL EQUIPO DE MEDIDA

DSC

En este aparato se realizan dos tipos de calibraciones:

* La calibración de temperatura, en la cual se determinan las constantes A, B y C relacionadas con la sonda que controla la temperatura del horno y que se obtienen a partir de la utilización de tres muestras patrón: indio, plomo y cinc, midiendo la temperatura de fusión de cada uno de ellas.

*La calibración de flujo de calor que se realiza midiendo la calor de fusión del indio.

Se han calculado los errores de las medidas de la entalpia de fusión y de la capacidad calorífica.

* Entalpia de fusión. El error se calcula a partir de la medida de la entalpia o calor de fusión de cuatro muestras de indio. El error relativo obtenido a partir de estas medidas fluctúa entre un 0,2 y un 2,5 %, con una desviación estándar de 0,5. Este error corresponde a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ que es la velocidad utilizada en este trabajo.

*Capacidad calorífica. Este error se ha medido utilizando dos muestras de zafiro de diferente masa; una de 8,93 mg y la otra de 26,74 mg. El error en % varia según se estudie una u otra muestra. Para la muestra de 26,74 mg, el error oscila entre 0 y 3,4% a 87°C . Para la muestra de 8,93 mg, el error oscila entre 0 y 5,9% a 67°C . Ambas medidas se han realizado a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

TG

La calibración realizada en este aparato es la correspondiente a la calibración de temperaturas, en la cual se determinan las constantes A,B i C relacionadas con la sonda Pt100.

La calibración se basa en el cambio discontinuo de las propiedades magnéticas de

ciertos metales al ser calentados. Se utilizan 3 muestras: isatherm, niquel y trafoperm de las cuales se determina los respectivos puntos de Curie o temperatura a la cual dichos materiales pierden sus propiedades ferromagnéticas, y que permiten caracterizar la sonda Pt100.

6.2. DENSIMETRÍA

La densimetría es un método que consiste en la determinación de la densidad de un material. En el caso de los polímeros la medida de la densidad permite el cálculo del grado de cristalinidad del polímero.

Dado que un polímero semicristalino esta formado por unas zonas cristalinas más compactas que la zona amorfa, cuanto mayor sea la parte cristalina, mayor será la densidad de dicho polímero. Ya que los segmentos de polímero se encuentran mas apilados en las regiones cristalinas que en las amorfas en las cuales el volumen específico es mayor, aproximadamente en un 10%; si v_{cris} y v_{amf} representan el volumen específico de las zonas cristalina y amorfa respectivamente, la expresión general adoptada para el volumen específico, v , de un polímero semicristalino es:

$$v = \alpha v_{\text{cris}} + (1 - \alpha) v_{\text{amf}} \quad [27]$$

donde α es la cristalinidad expresada como la fracción en masa de las partes cristalinas de la muestra.

Esta relación implica que las fases amorfa y cristalina estén perfectamente definidas en el seno del polímero, de hecho se sabe que una misma cadena participa de diversas zonas cristalinas y amorfas, lo que implica una serie de errores en el cálculo de la cristalinidad.

Si se transforma el volumen específico en densidades se obtiene la ecuación:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\alpha}{\rho_{\text{cris}}} + \frac{1 - \alpha}{\rho_{\text{amf}}} \quad [28]$$

Para la medida de la densidad y en consecuencia del grado de cristalinidad se utiliza la COLUMNA DE GRADIENTES DE DENSIDAD.

6.2.1. DESCRIPCIÓN DE LA COLUMNA DE GRADIENTES DE DENSIDAD

En la figura 28 se puede ver un esquema de dicho equipo.

El recipiente con la disolución 1 contiene la disolución más densa, en nuestro caso tetracloruro de carbono; y el recipiente con la disolución 2 la menos densa, en nuestro caso n-heptano. Se llenan los dos vasos hasta que ambos tengan el mismo nivel de líquido, se pone en marcha el agitador, se abre la llave de paso 3 y se deja que se llegue al equilibrio una vez compensadas las presiones hidrostáticas, que son consecuencia de la diferente densidad de ambos líquidos.

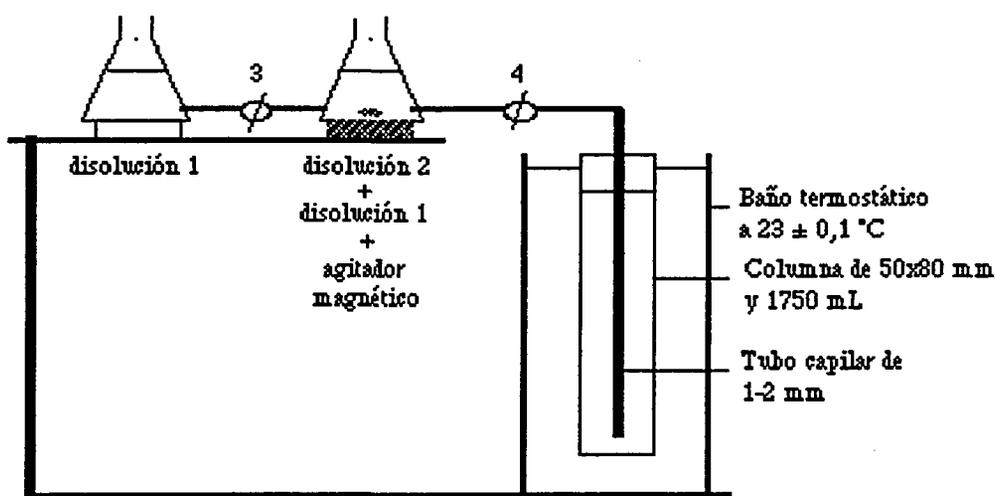


Figura 28. Esquema de la columna de gradientes de densidad

A continuación se abre la llave de paso 4, que permite llenar la columna. El primer líquido que entra en el tubo es el menos denso y es continuamente desplazado por el líquido que viene del vaso 2, donde se produce la mezcla, la densidad de la cual va aumentando progresivamente.

Una vez preparada la columna se la deja en reposo 24h, tras lo cual se procede a su calibrado introduciendo unos flotadores de densidad conocida y que oscila entre 1,2632 y

1,4190 g cm⁻³ a la temperatura de 23°C.

Pasadas las 24h se realiza una lectura de la posición relativa de los flotadores con un catetómetro que permite lecturas con una precisión de $\pm 10^{-3}$ cm. En la curva de calibración se representa en ordenadas la densidad, y en abcisas la altura relativa. Esta curva debe ser monótona, continua y, como máximo, con un punto de inflexión. En el caso del tetracloruro de carbono y el n-heptano la curva de calibración es una línea recta con un coeficiente de correlación de aproximadamente 1, figura 29.

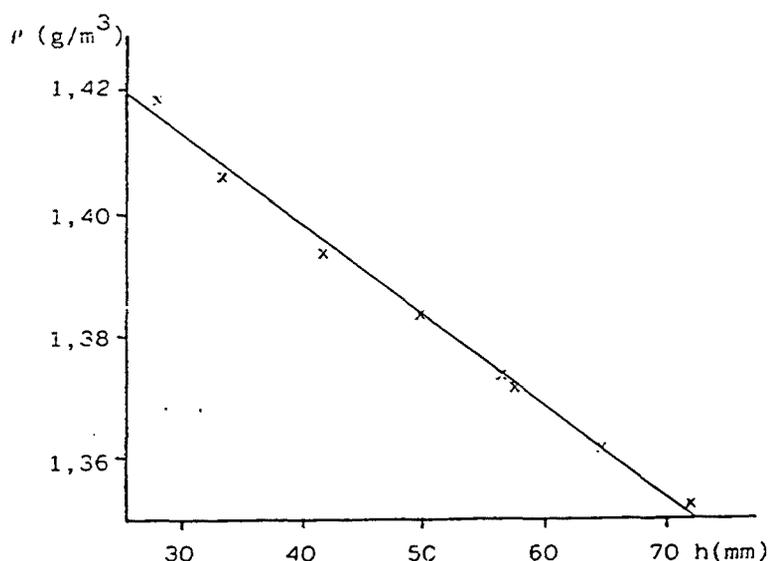


Figura 29. Recta de las densidades frente a la altura de los flotadores

Para la medida de la cristalinidad de la muestra se han utilizado unas placas de 5 x 5 x 1 mm. Antes de introducirlas en la columna, se han tenido durante 24h dentro de la disolución menos densa.

A continuación se colocan 3 ó 4 muestras junto con los flotadores en una cesta de acero inoxidable, movida por un pequeño motor que permite introducir y retirar las muestras y los flotadores después de la determinación sin ocasionar turbulencias que destruirían el gradiente.

Una vez dentro de la columna, dejamos que las muestras y los flotadores se estabilizasen durante 24 h. A continuación se leen las alturas correspondientes y a partir de las alturas de los flotadores y de sus densidades se calcula la ecuación de la recta de calibración con la cual se puede estimar la densidad de cada una de las muestras.

7. TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

7.1. TRATAMIENTO Y ANÁLISIS DE LOS POLIÉSTERES AMORFOS

Previa a la realización de los experimentos de envejecimiento físico se llevaron a cabo una serie de estudios destinados a establecer las mejores condiciones de análisis de las muestras a envejecer.

7.1.1. ESTUDIOS PREVIOS

Para la realización de estos estudios se ha utilizado el PETP ya que de todos los poliésteres era el mejor conocido.

La realización de estos estudios se efectuó en un momento en el cual, debido a las limitaciones del propio equipo experimental, era imposible el almacenamiento de los datos experimentales en un ordenador; ésto nos llevó a medir la disminución de la entalpía que se produce en el envejecimiento físico a partir de la curva obtenida en el primer barrido DSC. Se calculó un calor de relajación, Q_t , aproximadamente igual a lo que posteriormente definiremos como la entalpía de relajación, ΔH .

Q_t se calculó como el área calculada por integración de la curva DSC del primer barrido, escogiendo como línea base la línea del líquido extrapolada, figura 30.

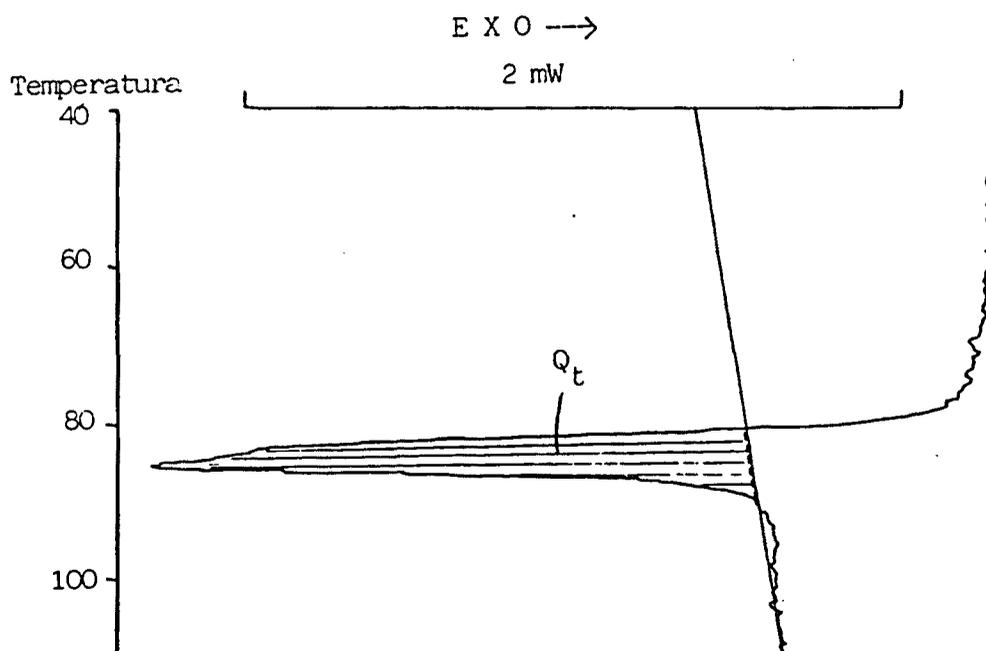


Figura 30. Representación del pico endotérmico de relajación así como del cálculo de Q_t

VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO MÁS ADECUADA

Para este estudio se probaron tres velocidades de enfriamiento: 20, 40 y 60 °Cmin⁻¹. Las temperaturas de envejecimiento utilizadas fueron de 40 y 60°C y los tiempos de envejecimiento de 1 y 24h. Para cada velocidad de enfriamiento, temperatura y tiempo de envejecimiento se midieron los calores relacionados con el pico endotérmico de relajación, Q_t . En la tabla 1 se dan los distintos valores de Q_t .

Para la temperatura de envejecimiento más alta, 60°C, no se observan diferencias del calor Q_t para las tres velocidades de enfriamiento. Para 40°C el pico de relajación obtenido es tan pequeño que es difícil la evaluación de Q_t , lo que origina una mayor variabilidad de los resultados obtenidos.

La velocidad de enfriamiento escogida para la realización de los análisis ha sido de 20 °C min⁻¹ por ser la que el propio equipo recomienda como máxima velocidad a la que se puede trabajar bajo condiciones de control.

$q(\text{K min}^{-1})$ t_a (h)	$T_a = 40^\circ\text{C}$			$T_a = 60^\circ\text{C}$		
	$Q_t (\text{J g}^{-1})$			$Q_t (\text{J g}^{-1})$		
	-20	-40	-60	-20	-40	-60
1	0,31	0,20	0,19	0,98	1,03	0,92
24	0,32	0,20	0,32	3,60	3,40	3,50

Tabla 1. Valores del calor Q_t para las velocidades de enfriamiento que se indican

PERÍODO ISOTÉRMICO POSTERIOR AL CALENTAMIENTO

Cuando una muestra es calentada en el calorímetro desde una temperatura inicial hasta una temperatura final, por el propio sistema DSC, la temperatura final a la que llega el aparato es unos grados inferior a la temperatura final establecida (el número de grados es función de la velocidad de calentamiento). Es aconsejable pues que la muestra este sometida a un período isotérmico a la temperatura final del programa, que garantice que la muestra ha llegado a dicho valor.

Este período, sin embargo, en el caso del PETP, dado que este polímero puede cristalizar a partir de los 100°C , es conveniente que sea el mínimo posible.

Se trabajó con tres períodos isotérmicos: 5, 7 y 10 min, para una T_a de 60°C , un t_a de 24h y a una velocidad de enfriamiento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Se ha observado que es suficiente un tiempo isotérmico de 5 min para la estabilización de la muestra a la temperatura T_2 , ver figura 31.

EFECTO DEL ENFRIAMIENTO DESDE T_a HASTA T_1 .

Cuando una muestra tras ser envejecida se calienta para la obtención de la consiguiente curva DSC, si la temperatura de inicio del calentamiento es la misma T_a , se

podrían producir errores en la medida de la entalpía de relajación (Lagasse, 1982) debido a que el propio aparato de medida tiene un período de inducción de unos 15-20°C.

Para evitar este período de inducción es conveniente que la muestra, tras su envejecimiento, se enfríe hasta una temperatura T_1 que es la temperatura de inicio del calentamiento para la obtención de la curva DSC.

Se estudió el hecho de si este enfriamiento podía afectar o no a los resultados obtenidos en el calor de relajación y a la temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico.

En nuestro caso se realizó el estudio en una muestra envejecida a $T_a = 60^\circ\text{C}$, durante un t_a de 1 y 24 h, y a una velocidad de enfriamiento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Una vez envejecida la muestra se procedió a dos caminos distintos:

- a) la muestra se calentó desde la T_a hasta la temperatura T_2 .
- b) la muestra se enfrió hasta T_1 , y a continuación se calentó hasta T_2 .

T_2 es la temperatura final del barrido, temperatura superior a T_g , y T_1 es una temperatura inferior a la temperatura de envejecimiento.

En la tabla 2 se dan los valores de Q_t , área del pico endotérmico, así como la temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico.

t_a (h)	Q_t (J g ⁻¹)		T_{max} (°C)	
	de 60 a T_2	de T_1 a T_2	de 60 a T_2	de T_1 a T_2
1	0,97	1,00	81,60	81,30
24	3,58	3,61	84,14	83,55

Tabla 2 Área del pico endotérmico, Q_t y temperatura del máximo, T_{max} , para los tratamientos indicados.

Como se puede observar no existen diferencias en los valores experimentales encontrados.

7.1.2. TRATAMIENTO TÉRMICO Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS ENVEJECIDAS ISOTÉRMICAMENTE

Dado que de los cinco poliésteres estudiados, el PETP es el único de ellos que presenta cristalización, se ha de proceder a un tratamiento previo para la obtención de dicho poliéster en el estado amorfo.

Las muestras de PETP comercial se transforman en filmes por fusión y posterior enfriamiento brusco en una mezcla de agua y hielo a 0°C. Unos 10 mg de dichos filmes se encapsulan en un crisol de aluminio. La muestra así encapsulada se calienta en el horno DSC 30 desde 180 hasta 280° C a una velocidad de 10 °C min⁻¹ permaneciendo la muestra durante 10 min a 280°C; a continuación se introduce el crisol con la muestra en nitrógeno líquido a -180°C, consiguiéndose un PETP amorfo con un grado de cristalinidad del 3% medido por calorimetría según el método propuesto por Busico et al. (Busico et al., 1980).

Al igual que en el PETP amorfo, unos 10 mg de cada uno de los otros poliésteres se encapsulan en crisoles de aluminio sellados procediéndose al tratamiento térmico y subsiguiente análisis térmico, figura 31.

Cada crisol con la muestra se lleva a una temperatura superior a la T_g , T_2 , durante un período isotérmico de 5 minutos; ésto garantiza que el material adquiera el equilibrio térmico y pierda toda la historia térmica previa a la cual haya estado sometido. A continuación se enfría a $q_1 = -20$ °Cmin⁻¹ hasta la temperatura de envejecimiento, T_a , permaneciendo a dicha temperatura durante el tiempo de envejecimiento correspondiente.

En el PETP, PPTP y PPIP y para tiempos de envejecimiento cortos, entre 0,5 y 1 h, la muestra ha sido envejecida en el propio calorímetro; para tiempos de envejecimiento superiores a 1 h, la muestra ha sido transferida a un tubo de vidrio cerrado, con una atmósfera de nitrógeno en su interior, y este tubo se ha introducido en un baño termostatzado a la temperatura de envejecimiento.

En el PDPT el envejecimiento en el calorímetro ha llegado hasta las 24h; para tiempos

superiores se ha seguido el mismo procedimiento experimental que para los otros poliésteres.

Una vez la muestra ha sido envejecida se extrae del baño y se transfiere de nuevo al calorímetro donde se enfría a -20 °C min^{-1} hasta -20 °C permaneciendo a dicha temperatura durante 5 minutos. A continuación se calienta hasta T_2 a 10 °C min^{-1} permaneciendo a esta temperatura durante 5 minutos. con este primer calentamiento se obtiene la curva correspondiente al primer barrido DSC.

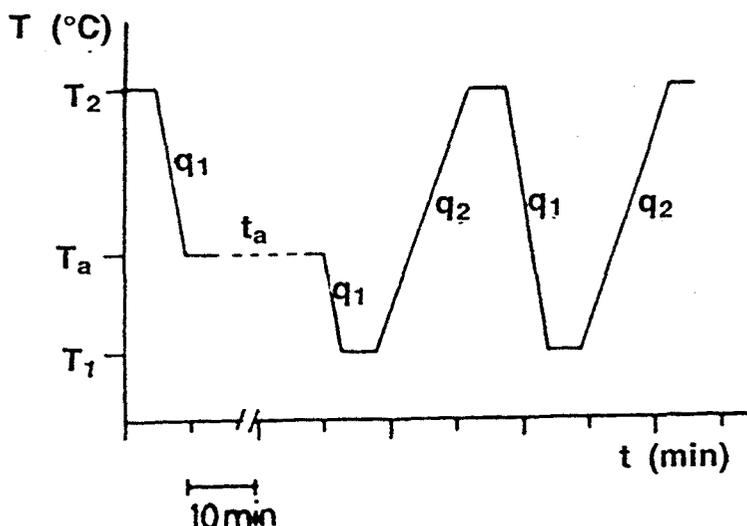


Figura 31. Esquema del procedimiento experimental llevado a cabo en los poliésteres

La muestra se enfría a continuación hasta -20 °C a la velocidad de -20 °C min^{-1} , volviéndose después a calentar hasta la temperatura T_2 a 10 °C min^{-1} . Con este segundo calentamiento se obtiene el segundo barrido DSC o curva de referencia.

Los valores correspondientes a las temperaturas y tiempos de envejecimiento para los distintos poliésteres, así como la temperatura T_2 se dan en la tabla 3.

Todos los tratamientos de envejecimiento se han efectuado por duplicado para verificar la fiabilidad de los resultados obtenidos. Los valores experimentales que se dan en este trabajo son un promedio de ambos valores.

POLIMERO	T_a (°C)	t_a (h)	T_2 (°C)
PETP	50; 60; 68	0,25; 0,5; 0,75; 1; 10; 24; 48;	100
PPIP			125
PPTP	68; 80; 86	120; 240; 480	125
PDPT	10; 16	0,5; 1; 2; 5; 10; 24; 48; 72; 96; 168; 192	70

Tabla 3 Valores de T_a , t_a y T_2 para los distintos poliésteres

7.1.3. TRATAMIENTO TÉRMICO A DISTINTAS VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO

Para la posterior evaluación de la temperatura ficticia de los poliésteres amorfos así como para la determinación de algunos de los parámetros cinéticos necesarios para el estudio de la cinética del proceso de la relajación estructural, se han realizado una serie de experimentos en los que cada poliéster ha sido sometido a sucesivos ciclos de enfriamiento y posterior calentamiento.

La muestra, situada en el horno DSC 30 se enfría desde la temperatura T_2 , a la cual permanece durante 5 minutos, hasta 20°C a la velocidad de enfriamiento, q_1 , y a continuación se calienta a $10^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta la temperatura T_2 . Se repite este ciclo pero variando la velocidad de enfriamiento.

Las velocidades de enfriamiento, q_1 , utilizadas han sido: $-0,5$; -1 ; $-2,5$; -5 ; -10 ; -15 y $-25^\circ\text{C min}^{-1}$.

7.2. TRATAMIENTO TÉRMICO Y ANÁLISIS DEL PETP SEMICRISTALINO

El estudio del efecto del envejecimiento físico en muestras semicristalinas comporta que éstas tengan un grado de cristalinidad suficiente que nos permita detectar la aparición del pico endotérmico característico del envejecimiento físico.

Tant y Wilkes (Tant y Wilkes, 1981) en un breve estudio realizado en el PETP ya observaron la aparición de picos endotérmicos debidos al proceso del envejecimiento físico cuando el grado de cristalinidad es del 12 %.

Lawton y Cates (Lawton y Cates, 1965) miden el grado de cristalinidad en muestras de PETP y el valor de ΔH de la exoterma obtenida en el análisis por DSC observando que, a partir de un 30-34% de cristalinidad, no se aprecian valores de ΔH para el pico exotérmico correspondiente a la cristalización a partir del sólido amorfo o cristalización fría.

En este estudio se ha trabajado con dos grados de cristalinidad:

PETP de baja cristalinidad: 12 % de cristalinidad

PETP de cristalinidad media: 32 % de cristalinidad

7.2.1. OBTENCIÓN DEL PETP SEMICRISTALINO

Las muestras de PETP comercial se introducen en un tubo de vidrio cerrado y se transfieren dichos tubos a un baño de silicona a una determinada temperatura de cristalización, T_c , durante el tiempo de cristalización, t_c . En nuestros experimentos se han utilizado las siguientes T_c y t_c :

PETP baja cristalinidad: $T_c = 105^\circ\text{C}$; $t_c = 13$ min

PETP cristalinidad media : $T_c = 114^\circ\text{C}$; $t_c = 60$ min

La medida del grado de cristalinidad se ha realizado mediante la técnica de la densimetría en una columna de gradientes de densidad, utilizando como disolventes: n-

heptano ($d^{20} = 0,68 \text{ g mL}^{-1}$) y tetracloruro de carbono ($d^{20} = 1,59 \text{ g mL}^{-1}$). A partir de la ecuación [28], y teniendo en cuenta que para el PETP los valores de la densidad de la fase cristalina y amorfa son $1,455 \text{ g mL}^{-1}$ y $1,335 \text{ g mL}^{-1}$ respectivamente (Ringwald, 1966) se han obtenido los grados de cristalinidad expuestos anteriormente: 12% y 32%.

7.2.2. TRATAMIENTO TÉRMICO Y ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS DE PETP SEMICRISTALINO ENVEJECIDAS ISOTÉRMICAMENTE

Una vez cristalizadas las muestras, se encapsulan unos 10 mg de las mismas en crisoles de aluminio precediéndose al envejecimiento físico de las mismas, introduciéndolas en tubos de vidrio cerrados y transfiriéndolas a un baño termostatzado a la temperatura T_a durante un tiempo t_a . Los valores de T_a y t_a para las distintas cristalinidades se dan a continuación:

PETP baja cristalinidad: T_a : 50, 60, 63 y 65°C t_a : entre 1 y 264 h

PETP cristalinidad media: T_a : 60°C t_a : entre 1 y 264 h

El análisis de las muestras se efectúa por la técnica de la calorimetría diferencial por flujo de calor al igual que los poliésteres amorfos, figura 32. Una vez envejecidas las muestras se enfrían rápidamente hasta 10°C calentándose a continuación hasta 110°C a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, obteniéndose el primer barrido DSC; a continuación se enfrían rápidamente, aproximadamente a $60 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta 10°C.

Un segundo calentamiento desde 10 hasta 110°C a la velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ permite obtener el segundo barrido DSC o curva de referencia.

Todos los tratamientos se han efectuado por duplicado para verificar la fiabilidad de los resultados obtenidos. Los valores experimentales que se dan en este trabajo son un promedio de ambos valores.

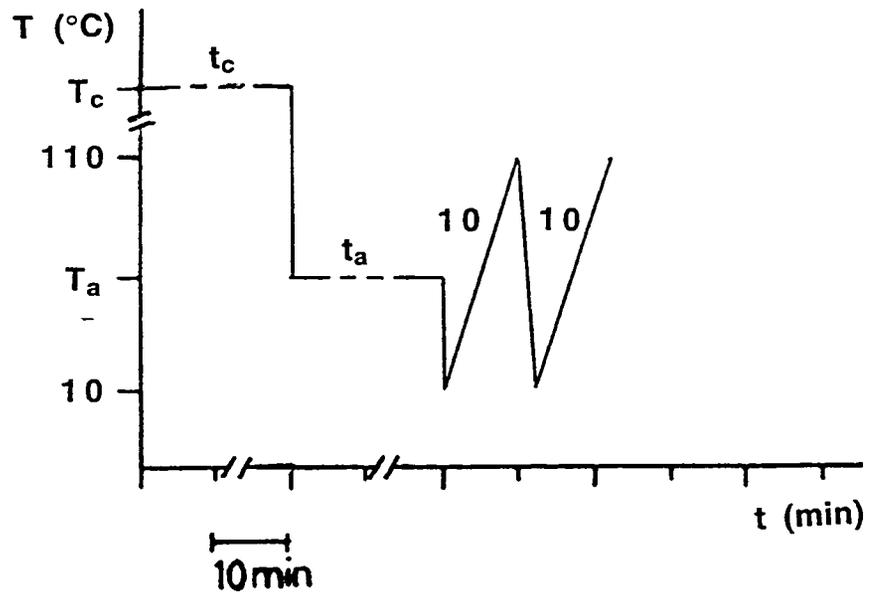


Figura 32. Esquema del procedimiento experimental llevado a cabo en el PETP semicristalino

BIBLIOGRAFÍA

- Brown M.E. "Introduction of Thermal Analysis". Chapman and Hall Ed. (1988).
- Burrell H. "Solubility Parameter Values". Polymer Handbook. Interscience, New York. (1975) p IV-337.
- Busico V., Corradini P. y Riva F. Makromol. Chem. **1** (1980) 423.
- Diaz-Calleja R., Riande E. y Guzmán J. Macromolecules **22** (1989) 3654.
- Hummel J.P. y Flory P.J. Macromolecules **13** (1980) 479.
- Lagasse R.R. J. Poly. Sci., Poly. Phy. **20** (1982) 279.
- Lawton E.L. y Cates D. M. Analy. Calorm. Plenum Press. New York (1965) 89.
- Lin S.B. y Koenig J.L. J. Poly. Sci., Poly. Phy. **21** (1983) 2277.
- Mackenzie R.C. Thermochemica Acta **73** (1984) 251.
- Mackenzie R.C. y Proks I. Thermochemica Acta **92** (1985) 3.
- Martin Godoy J.L. Tesis doctoral, Barcelona. (1992).
- McCrum M.C., Read B.E. y G. Williams. Cap **13**. Ed John Wiley & Sons Ltd. (1967).
- McNaughton J.L. y Mortimer C.T. Phys. Chem. Serie 2 **10** (1975).
- Meiseñ T. y Og J. Ther. Anal. **29** (1984) 1379.
- Pérez C., Guzmán J., Riande E., de la Campa J.G. y de Abajo J. Makromol. Chem. **189** (1988) 691.
- Riande E. Eur. Poly. J. **14** (1978) 885.
- Riande E., Guzmán J., de la Campa J.G. y de Abajo J. J. Poly. Sci., Poly. Phy. **25** (1987) 240.
- Ringwald E.L. Phy. cnt. PET. Polymer Handbook (1966) VI-87.
- Rollet A.P. y Bonaziz R. "L'analyse Thermique" Ghauthier-Villers. Paris (1972).
- Saiz E., Hummel J.P., Flory P.J. y Plavšić M. J. Phys. Chem. **85** (1981) 3211.
- Schlichenmaier Aplicaciones Mettler (1992).
- Sexton A.R. y Britton E.C. J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 4357.
- Szabadváry F. y Buzádh-Gere E. J. Thermal Anal. **15** (1979) 389.

Tant M.R. y Wilkes C.L. J. Poly. Scien. 26 (1981) 2813.

Van Krevelen D.W. "Properties of Polymers". Elsevier Scientific Publishing Co. (1976) 129.

PARTE III

**LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL
DE LOS POLIÉSTERES AMORFOS**

8. RESULTADOS EXPERIMENTALES

8.1. INTRODUCCIÓN

A continuación se pasa a exponer los resultados obtenidos al someter a los poliésteres tanto a los experimentos de envejecimiento físico como a los ciclos intrínsecos a distintas velocidades de enfriamiento.

En primer lugar se exponen los resultados de los análisis calorimétricos y termogravimétricos de los poliésteres amorfos que permiten la caracterización de la transición vítrea, la temperatura de degradación y en el caso del PETP la temperatura de cristalización y la temperatura de fusión.

Se presentan la curvas DSC de las muestras sometidas a envejecimiento físico y se evalúa experimentalmente tanto la entalpía de relajación, como la temperatura del máximo del pico endotérmico de relajación.

Por último se muestran las curvas de las muestras sometidas a ciclos intrínsecos de enfriamiento y calentamiento a distintas velocidades de enfriamiento.

8.2. DESCRIPCIÓN DE LOS POLIÉSTERES ESTUDIADOS

A continuación se pasa a exponer los resultados obtenidos en el análisis por DSC y TG de los poliésteres estudiados, previamente al proceso del envejecimiento físico.

8.2.1 MEDIDAS TERMOGRAVIMÉTRICAS Y CALORIMÉTRICAS

Para todos los poliésteres se ha procedido a la realización de un barrido general, tanto por DSC como por TG:

* Análisis por TG, desde una temperatura de 20°C hasta degradación del material a

700°C, figuras 33 a 36 a)

* Análisis por DSC, desde un a temperatura de -20°C hasta degradación del material a 500°C, figuras 33 a 36 b)

CURVAS TG

En las figuras 33 a 36 a) se muestran las curvas TG de descomposición para los cuatro polímeros; un salto en la pérdida de peso debido a la descomposición térmica del material se observa para todos los poliésteres en el rango de temperaturas indicado.

En la tabla 4 se dan las temperaturas de inicio, T_i , y final, T_f , del salto así como los tantos por ciento de muestra sin descomponer para cada una de las temperaturas indicadas; se da también la temperatura para la cual la descomposición de la muestra es del 50% o temperatura del punto de inflexión de la curva cuando se produce el salto, T_{50} .

POLIMERO	T_i (°C)	T_{50} (°C)	T_f (°C)	ΔT (°C)	% inicial	% final
PDPT	318	365	445	127	96.6	36.7
PPTP	329	377	478	149	97.9	5.48
PPIP	333	385	443	110	99.6	11.5
PETP	377	437	495	118	98.8	19.9

Tabla 4. Valores de la temperatura de inicio y final del salto correspondiente a la degradación, T_i y T_f ; temperatura correspondiente al punto de inflexión, T_{50} ; $\Delta T = T_f - T_i$. % en masa sin descomponer de la muestra, correspondientes a las temperaturas T_i y T_f obtenidos a partir de las curvas TG.

De la tabla 4 se observan los siguientes hechos:

* Todos los poliésteres degradan aproximadamente entre los 300 y 500°C con una variación de temperatura, $\Delta T = T_f - T_i$ que oscila entre los 110°C para el PPIP y

150°C para el PPTP.

* El PDPT es el poliéster que comienza a degradar a una menor temperatura, 318°C, siendo su peso al final de 36,7% respecto al valor inicial y presentando la menor pérdida de peso de todos los poliésteres, un 60%.

* Todos los demás poliésteres presentan una pérdida de peso en el salto superior: 92% en el PPTP, 88% en el PPIP y 79% en el PETP.

* Estudios realizados por TG-DTA y por espectroscopía de transformadas de Fourier, FT-IR, en el PETP (Kinoshita et al., 1992, 1993) demuestran que los productos que se obtienen en la degradación de este polímero son básicamente dióxido de carbono y ácido benzoico.

CURVAS DSC

En las figuras 33 a 36 b) se presentan las curvas DSC para los 4 polímeros estudiados en el rango de temperaturas indicado.

De las figuras se puede observar que:

* Todos los polímeros presentan una variación de la potencia calorífica en el sentido endotérmico correspondiente a la transición vítrea del material.

* Como se indicó anteriormente el PETP es el único polímero de los estudiados que presenta un pico exotérmico de cristalización con un máximo a 130°C seguido de un pico endotérmico de fusión hacia los 260°C. A partir de los aproximadamente 370°C se puede observar el rango de temperaturas correspondiente a la degradación del material.

* Todos los demás polímeros no presentan pico de cristalización por calentamiento desde el vidrio y solo es apreciable en ellos el amplio pico correspondiente a la descomposición del material que coincide con el rango de temperaturas correspondiente al análisis realizado por TG.

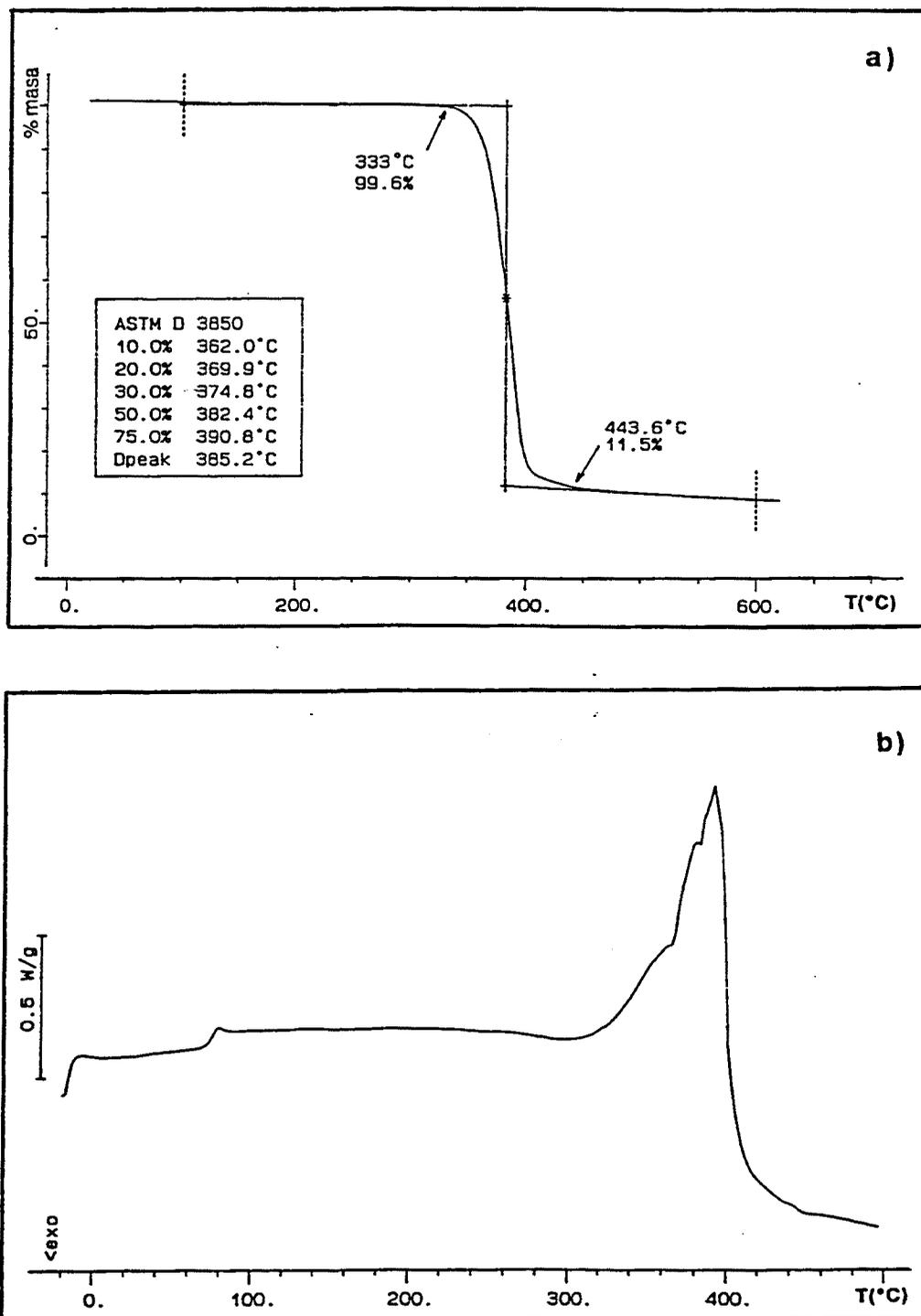


Figura 33. a) curva TG y b) DSC para el PPIP hasta degradación.

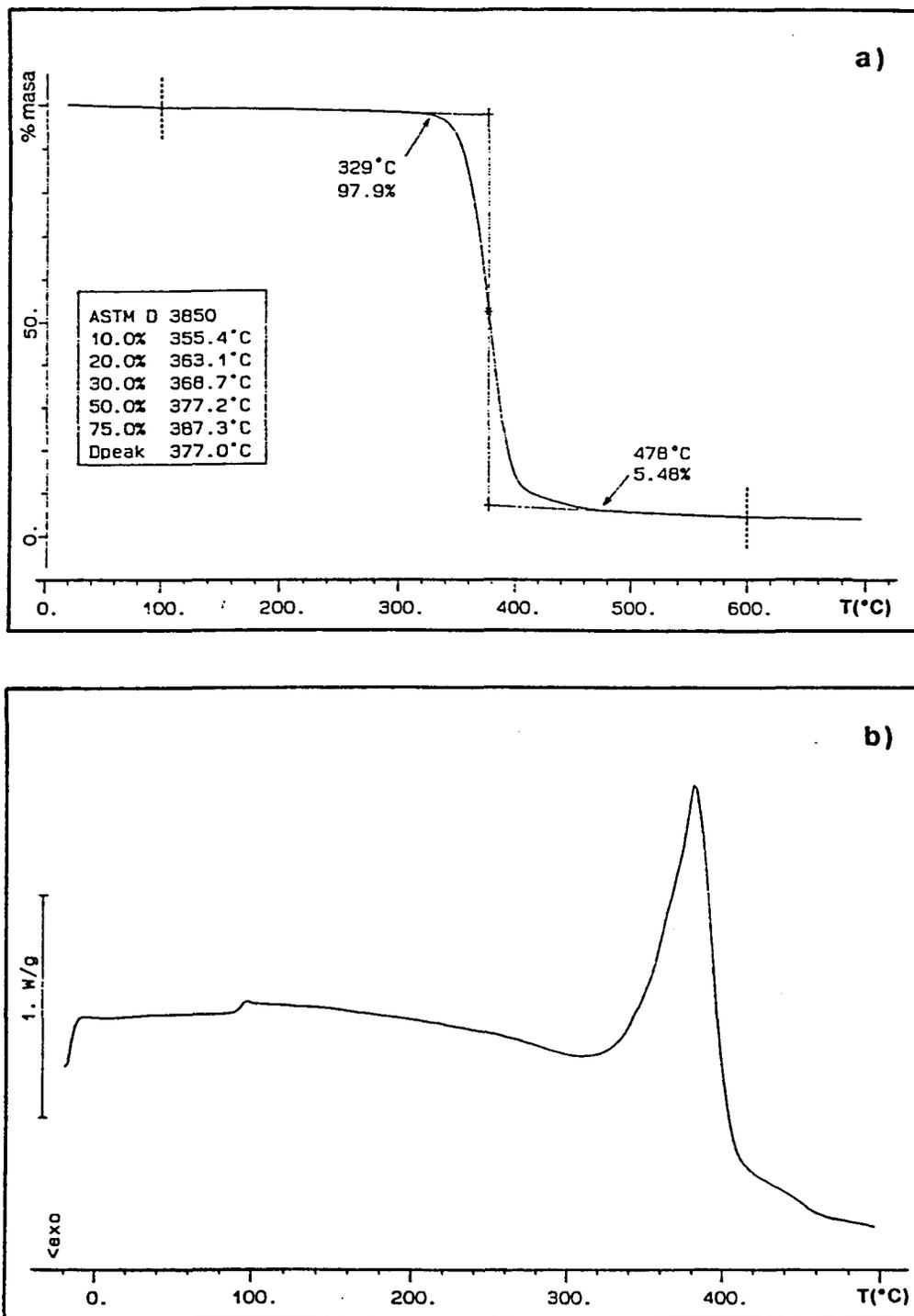


Figura 34. a) curva TG y b) DSC para el PPTP hasta degradación.

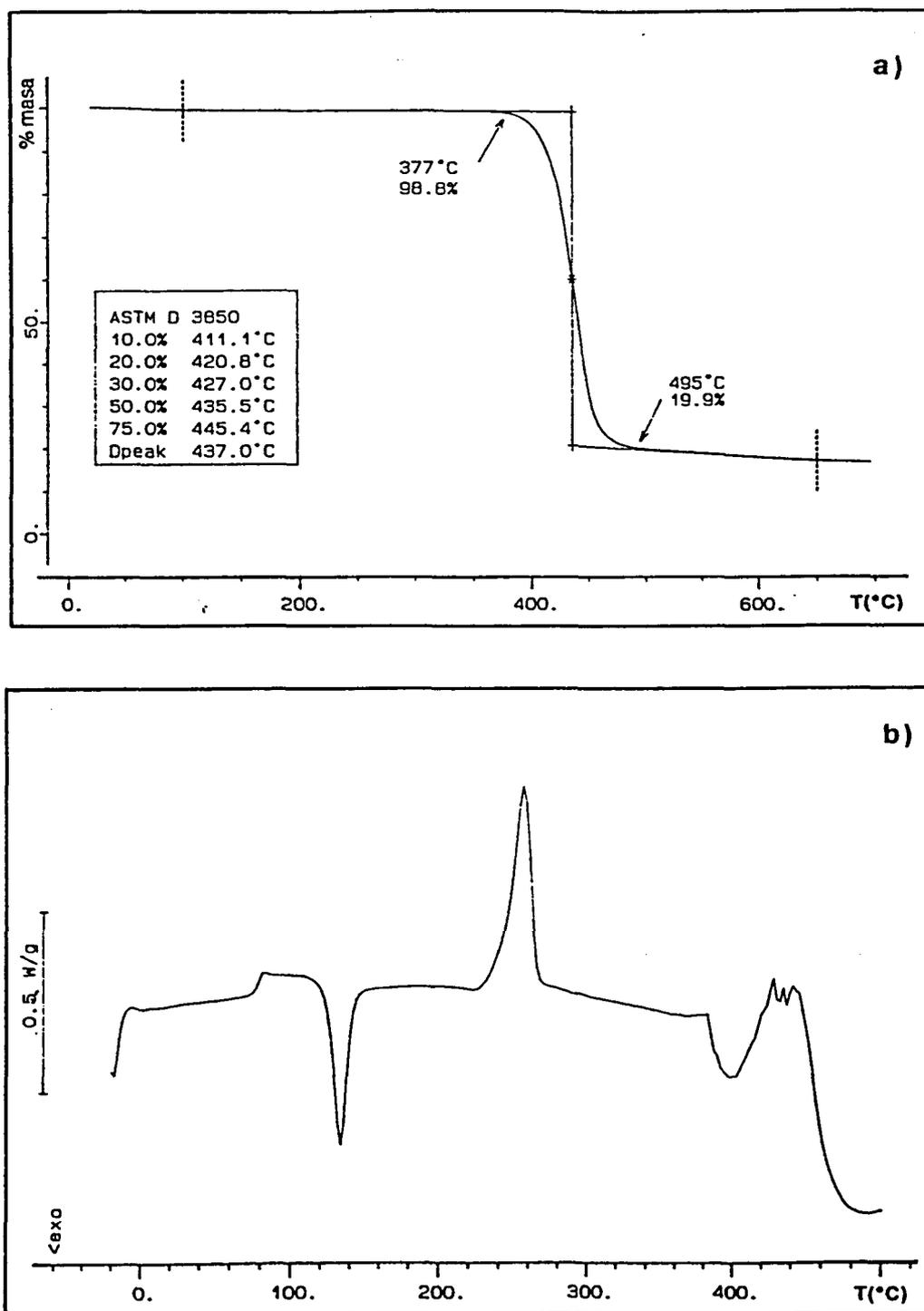


Figura 35. a) curva TG y b) DSC para el PETP hasta degradación.

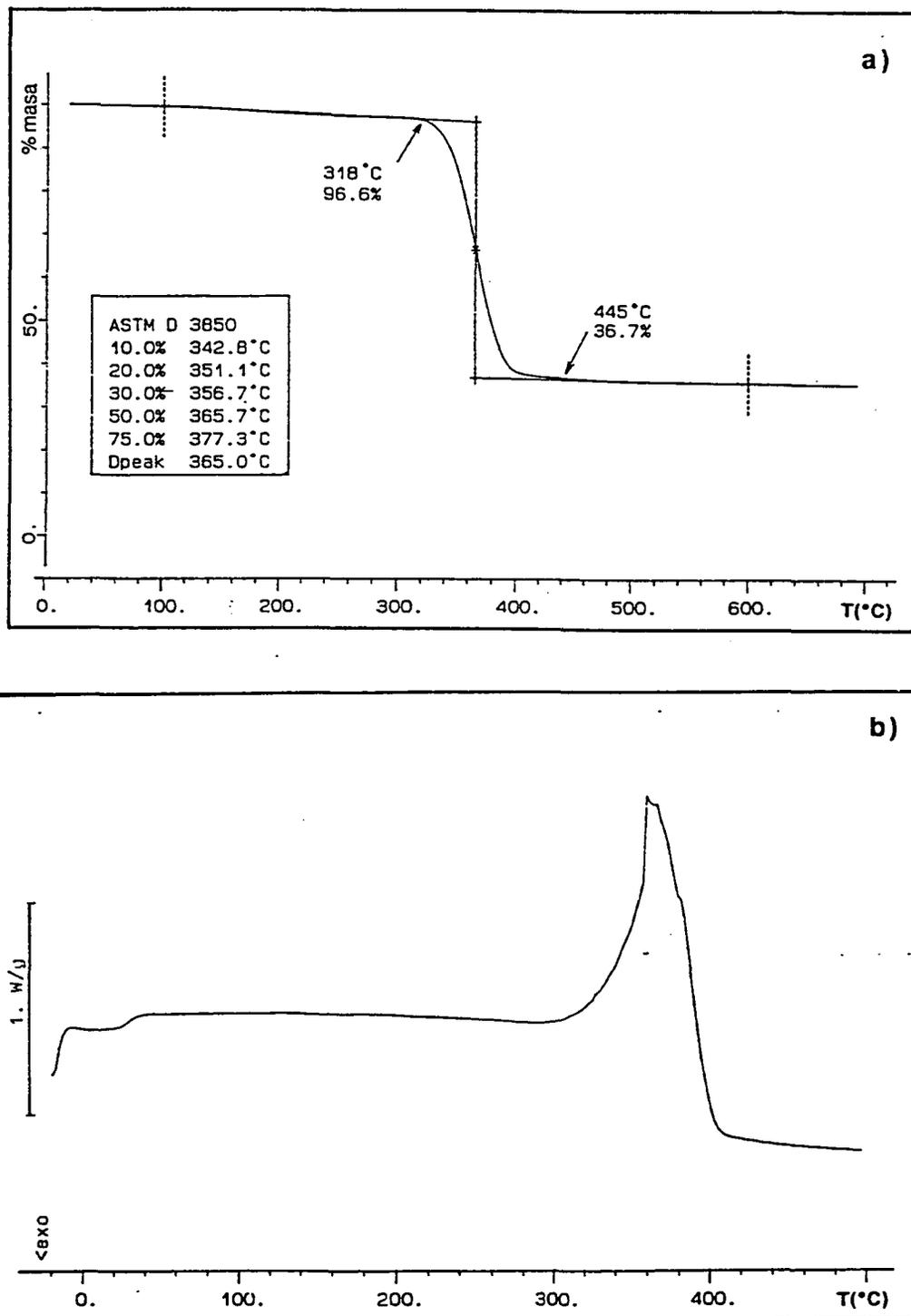


Figura 36. a) curva TG y b) DSC para el PDPT hasta degradación.

8.2.2. EVALUACIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS POLIÉSTERES AMORFOS

A partir de las figuras 33 a 36 b) y por ampliación de la zona correspondiente a la transición vítrea para cada polímero se ha representado, en la figura 37, dichas transiciones vítreas para cada material.

La temperatura de la transición vítrea para los poliésteres amorfos se ha evaluado a partir de las curvas DSC de calentamiento según se ha comentado en el apartado 2.4, escogiéndose como temperatura de transición vítrea la temperatura T_{g2} (ver figura 14). La velocidad de calentamiento utilizada ha sido de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, tras haber sido enfriado el polímero a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde la temperatura $T_2 > T_g$ (ver tabla 3).

Las temperaturas obtenidas para los poliésteres estudiados se dan en la tabla 5, así como la variación de la temperatura $\Delta T = T_{g3} - T_{g1}$ que da una idea de la amplitud que presenta la transición vítrea.

POLIMERO	T_{g1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{g3} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)
PIIP	73	77	80	7
PPTP	92	95	98	6
PETP	73	77	82	9
PDPT	19	25	32	13

Tabla 5. Valores de las diferentes temperaturas de transición vítrea definidas anteriormente, así como de $\Delta T = T_{g3} - T_{g1}$

Todos los valores de la temperatura que se dan en la tabla 5 tienen una precisión de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

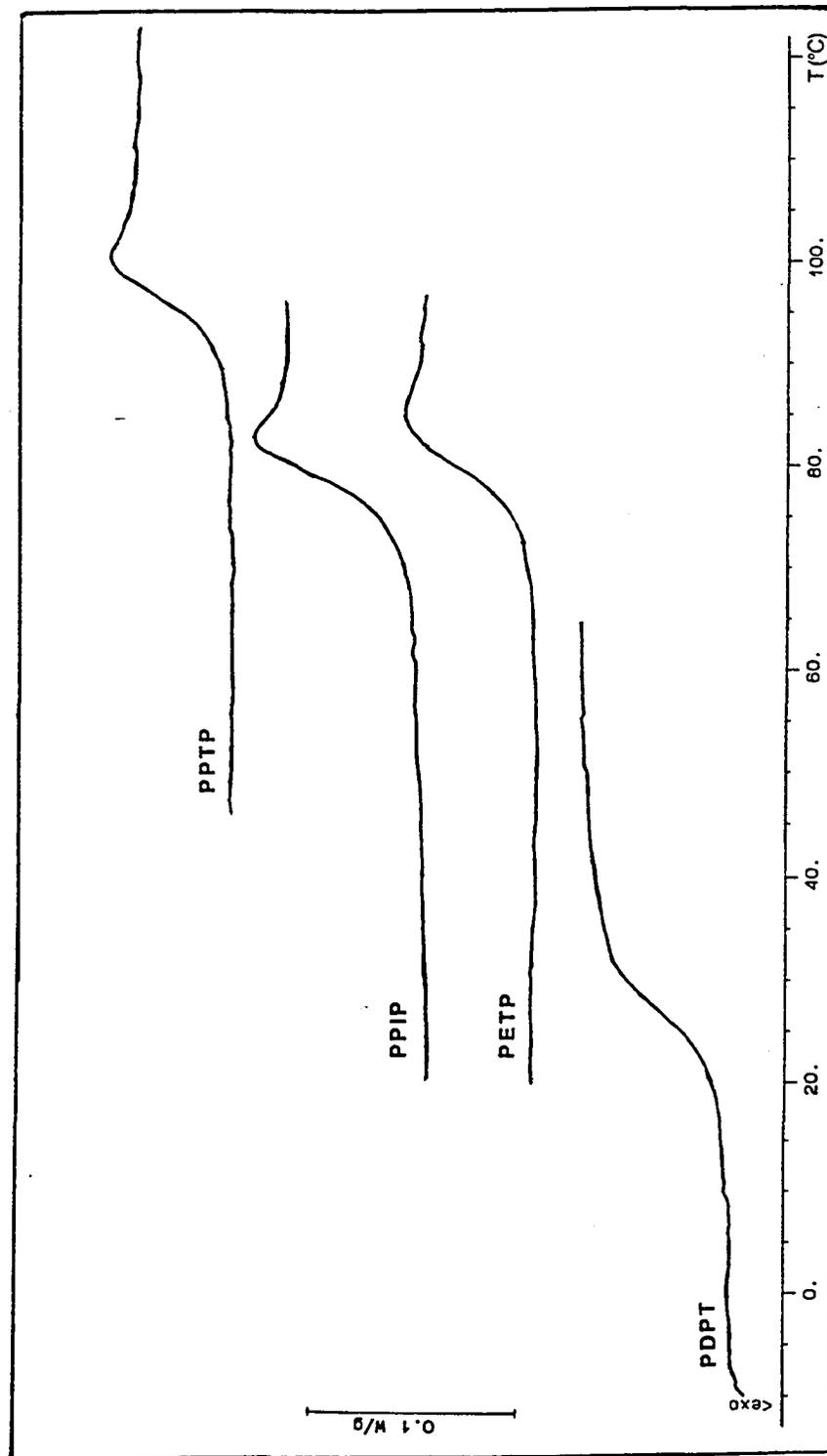


Figura 37. Curvas DSC en la zona de la transición vítrea para los diferentes poliésteres

De la siguiente tabla y de la observación de la transición vítrea para cada poliéster destacamos los siguientes hechos:

- * El PDPT es el polímero que presenta un menor valor de la T_g , con un ΔT superior a los otros poliésteres por lo que en este polímero la transición vítrea se extiende en un rango mayor de temperaturas.
- * El PDPT, y a diferencia de los otros polímeros, no presenta al final de la transición vítrea ningún pico endotérmico que si presentan los otros polímeros.
- * El pico endotérmico que se presenta al final de la transición vítrea, que es el denominado pico superior (Hutchinson y Ruddy, 1987) que aparece en el PPIP, el PPTP y el PETP se observa que es más pronunciado cuanto menor amplitud presenta la transición vítrea; así pues para el PPIP y el PPTP, para los cuales ΔT es menor, el pico superior es mayor que para el PETP para el cual ΔT es mayor.

8.3. LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL POR TRATAMIENTO ISOTÉRMICO A TEMPERATURAS POR DEBAJO DE T_g

El análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras envejecidas isotérmicamente a temperaturas por debajo de la T_g da unas curvas como las representadas: para el PPIP, figuras 38 a 40; para el PPTP, figuras 41 a 43; para el PETP, figuras 44 a 46 y para el PDPT, figuras 47 y 48, para las temperaturas, T_a , y tiempos de envejecimiento, t_a , indicados.

Para que se puedan comparar los resultados obtenidos en todos los poliésteres, las temperaturas de envejecimiento para cada poliéster son: $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$, $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$ y $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$

La observación de las curvas DSC nos lleva a remarcar los siguientes hechos:

- * En todos los poliésteres se observa la aparición del pico endotérmico característico de la relajación estructural al someter la muestra a un tratamiento isotérmico a una

temperatura inferior a la T_g durante un determinado período de tiempo.

* Como es característico en los polímeros sometidos a este tipo de tratamiento, este pico aparece superpuesto a la T_g , "*overshoot peak*", no apareciendo los denominados picos sub- T_g que pueden aparecer cuando el material ha sido enfriado a velocidades altas (Illers, 1969; Gray y Gilbert, 1976; Berens y Hodge, 1982; Montserrat y Cortés, 1986,1988,1989; Montserrat, 1992, 1994).

* Para una determinada T_a y como ha sido observado por varios autores en distintos polímeros: PS (Richardson y Savill, 1979; Wyzgosky,1980; Hodge y Huvard, 1983; Hodge, 1983; Privalkoo et al., 1986; Ruddy y Hutchinson, 1988), PVC (Illers, 1969; O'Reilly y Mosher, 1980; Hodge y Berens, 1981,1982), PMMA (Shultz, 1980; Yoshida y Kobayashi, 1982; Tribone et al., 1986; Gomez Ribelles et al., 1990), PETP (Petrie, 1976; Ito et al., 1978; Aref-Azar, 1982, Montserrat y Cortés, 1986,1988,1989), el pico endotérmico crece en magnitud y la temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico, T_p , se desplaza a temperaturas superiores al aumentar el tiempo de envejecimiento.

El análisis de cada uno de los polímeros nos lleva a las siguientes conclusiones:

* La forma del pico endotérmico que presenta el PDPT es distinta a la que presentan los otros poliésteres; en el PDPT el pico endotérmico presenta una mayor amplitud, diríamos que abarca un mayor rango de temperaturas, siendo la altura del mismo menor que para los otros poliésteres.

* Tanto el PPIP como el PPTP presentan la característica de que a 68 y 86°C respectivamente ambos polímeros presentan un pico endotérmico más pequeño y que prácticamente no varía con el tiempo de envejecimiento.

Para un mejor análisis del proceso de la relajación estructural vamos a estudiar a continuación la evolución de la entalpía de relajación o entalpía perdida durante el envejecimiento físico, así como la evolución de la temperatura del máximo del pico endotérmico de relajación para los distintos poliésteres y distintos tratamientos.

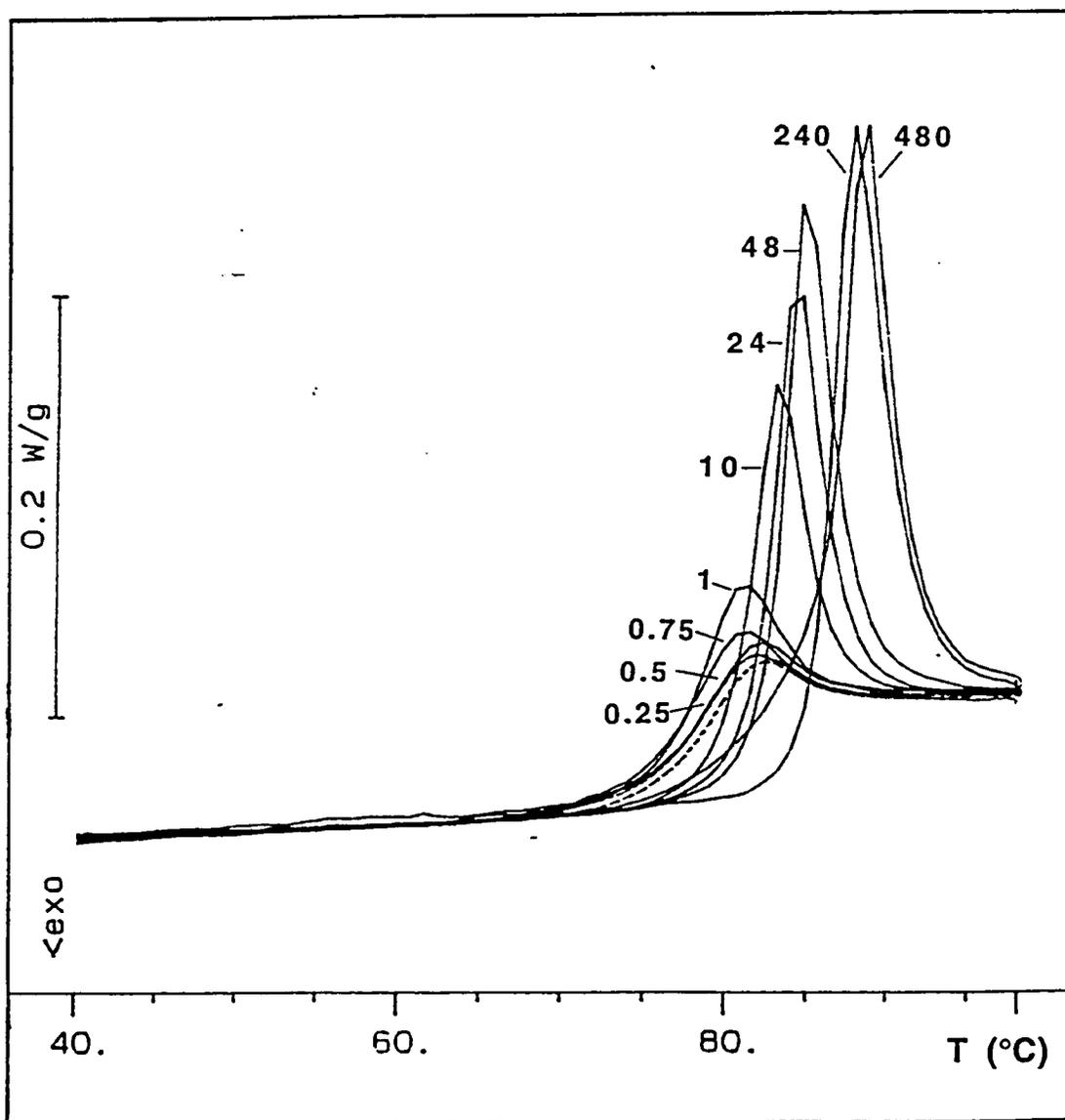


Figura 38. Curvas DSC para el PPIP
 $T_a = T_g - 27^\circ\text{C} = 50^\circ\text{C}$, t_a en horas.

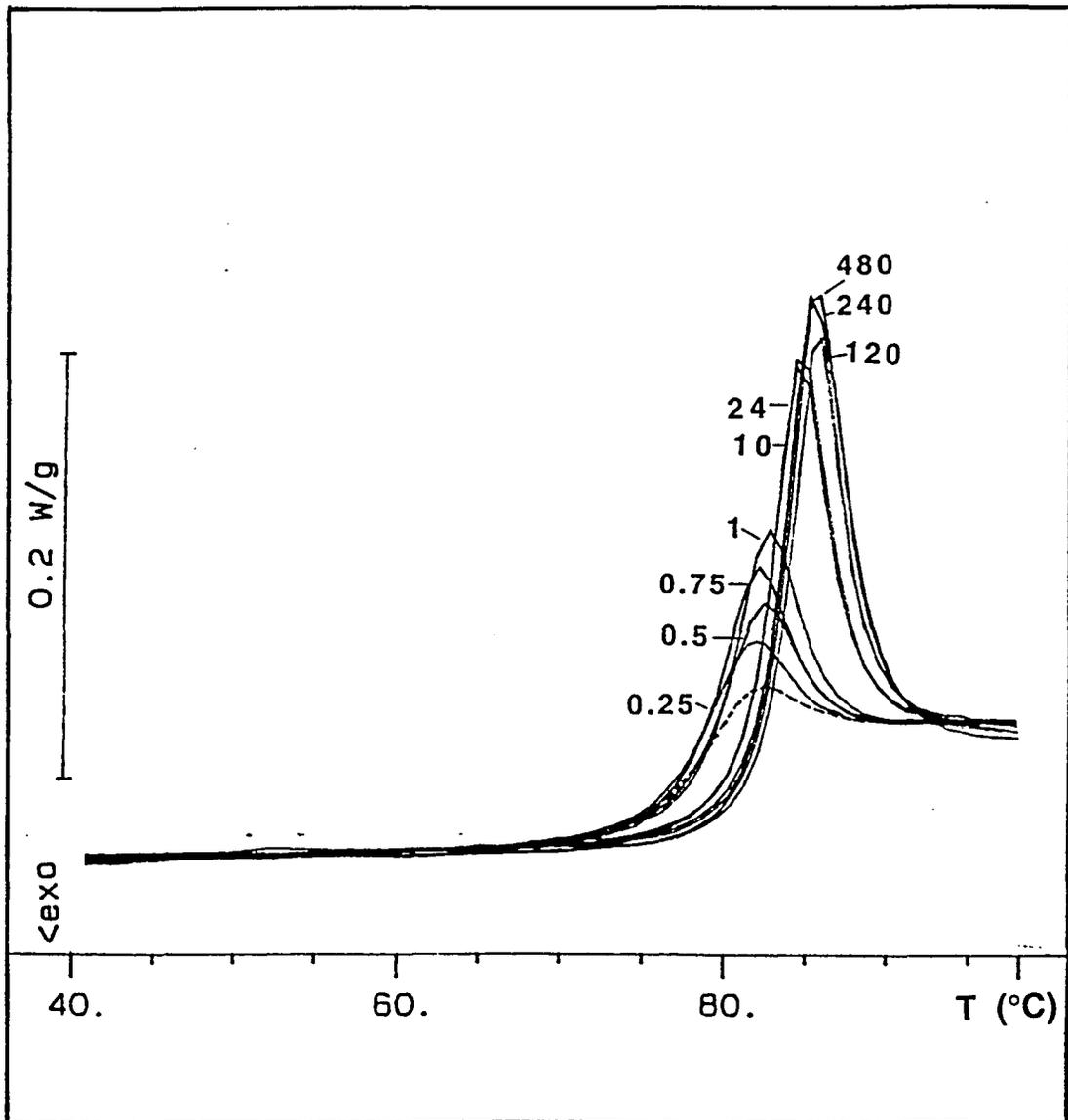


Figura 39. Curvas DSC para el PPIP
 $T_a = T_g - 15^\circ\text{C} = 60^\circ\text{C}$, t_a en horas.

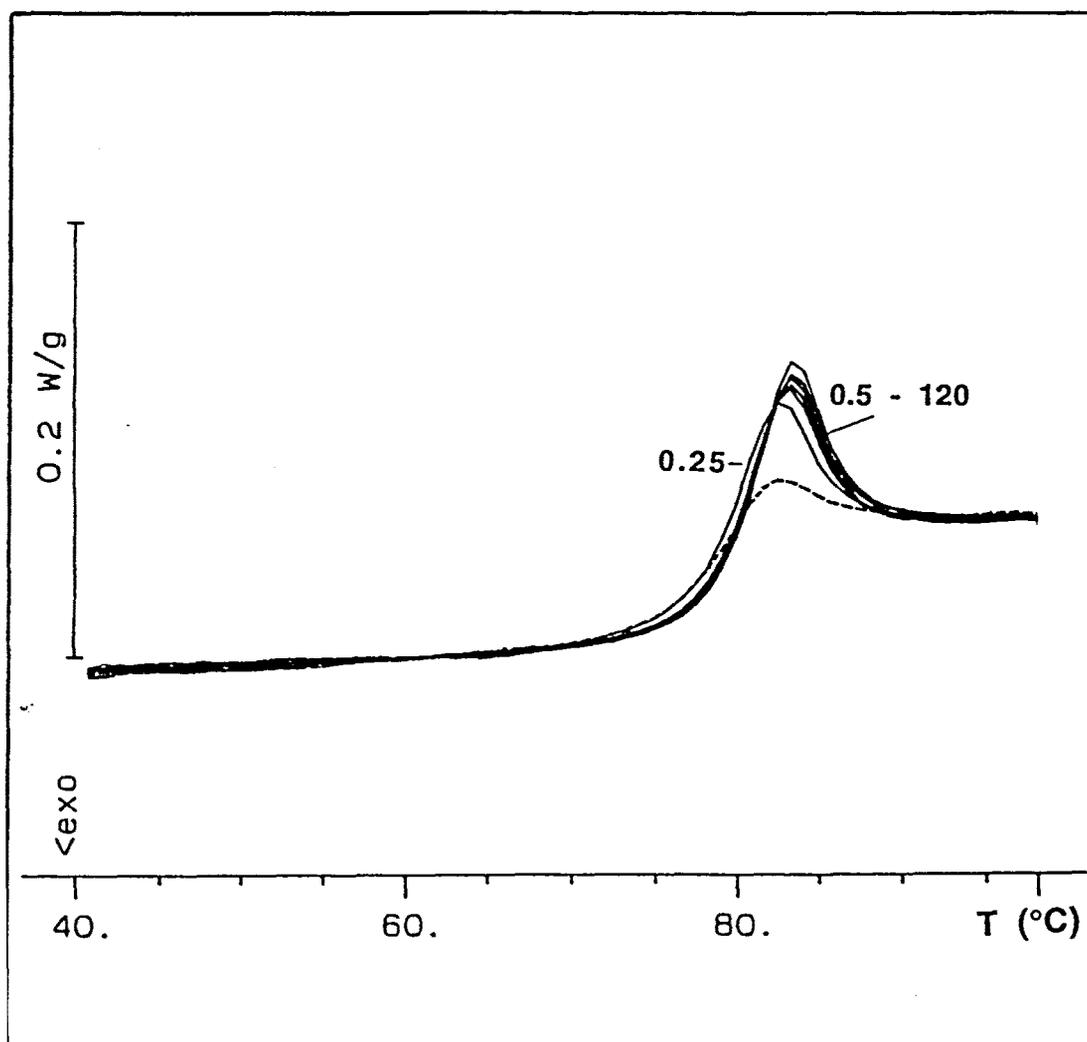


Figura 40. Curvas DSC para el PPIP
 $T_a = T_g - 9^\circ\text{C} = 68^\circ\text{C}$, t_a en horas.

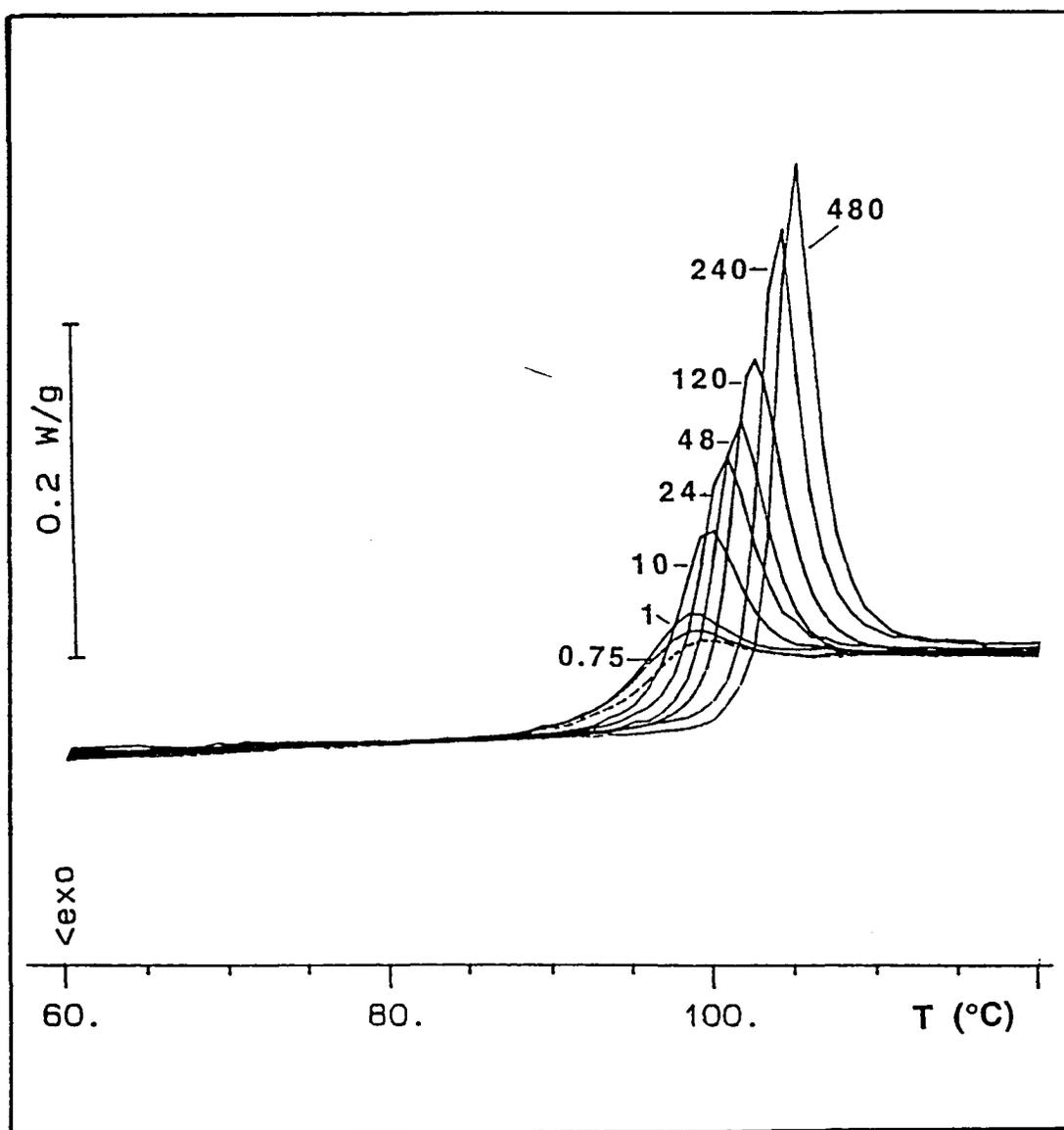


Figura 41. Curvas DSC para el PPTP
 $T_a = T_g - 27^\circ\text{C} = 68^\circ\text{C}$, t_a en horas.

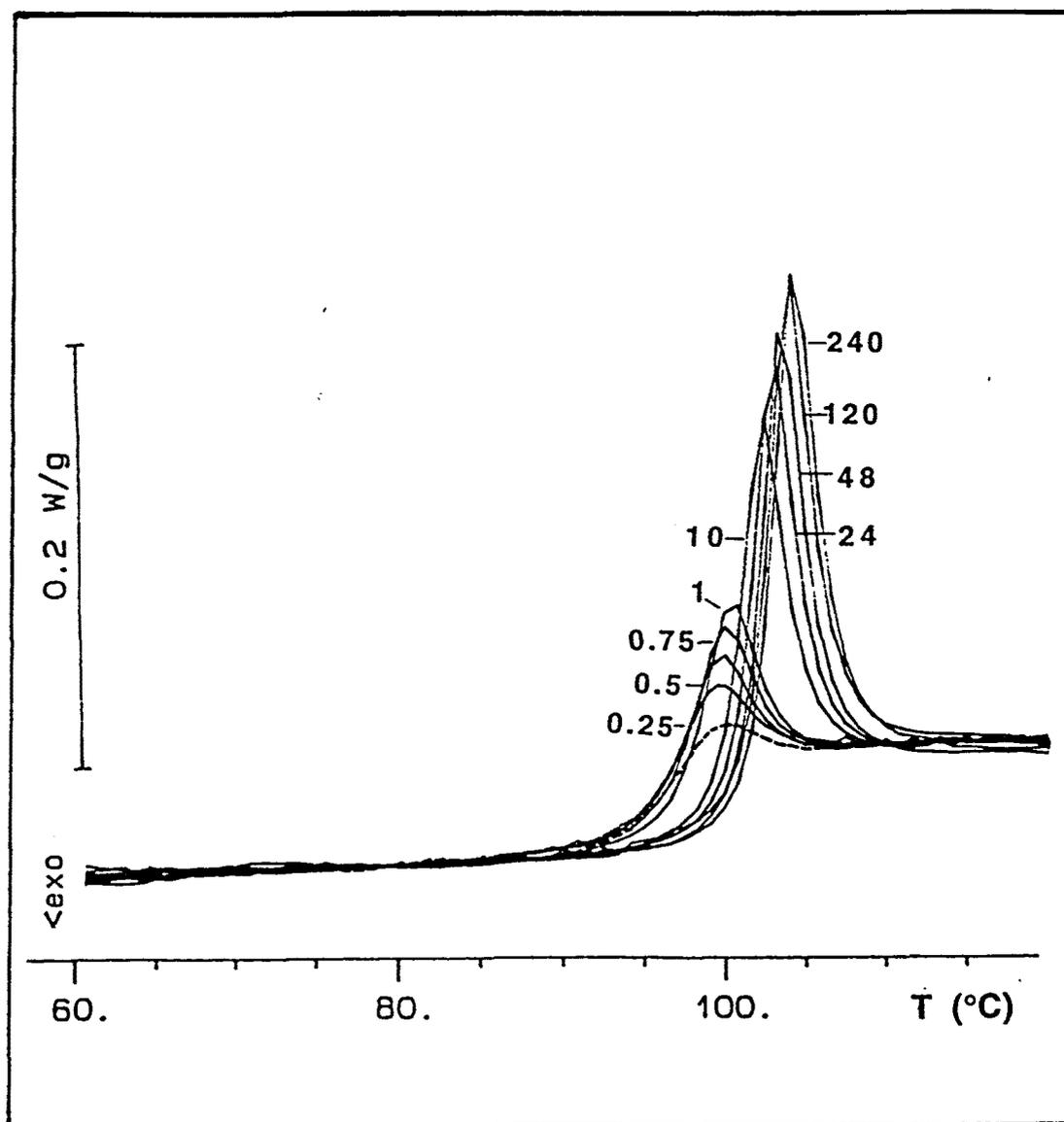


Figura 42. Curvas DSC para el PPTP
 $T_a = T_g - 15^\circ\text{C} = 80^\circ\text{C}$, t_a en horas.

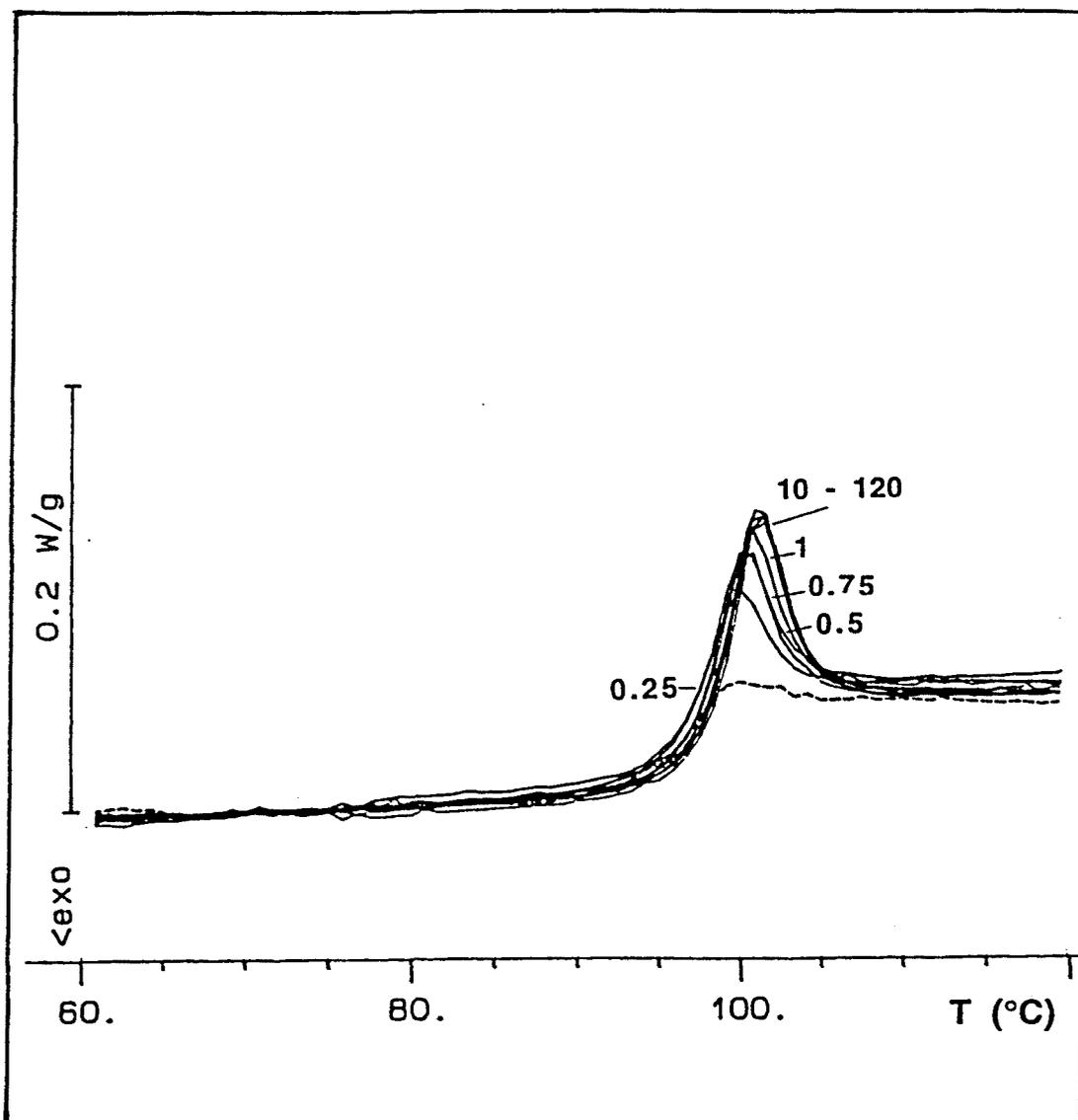


Figura 43. Curvas DSC para el PPTP
 $T_a = T_g - 9^\circ\text{C} = 86^\circ\text{C}$, t_a en horas.

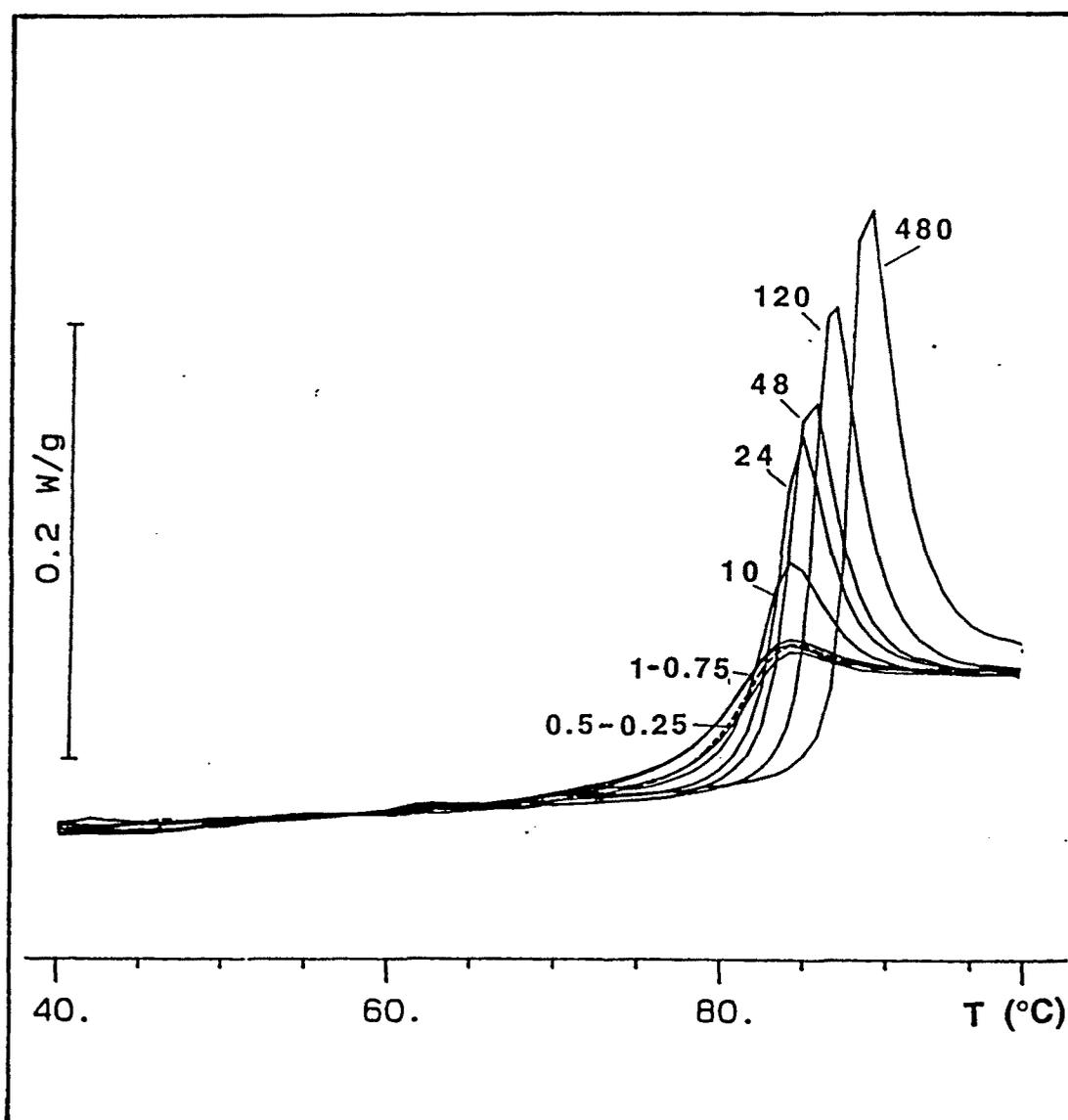


Figura 44. Curvas DSC para el PETP
 $T_a = T_g - 27^\circ\text{C} = 50^\circ\text{C}$, t_a en horas.

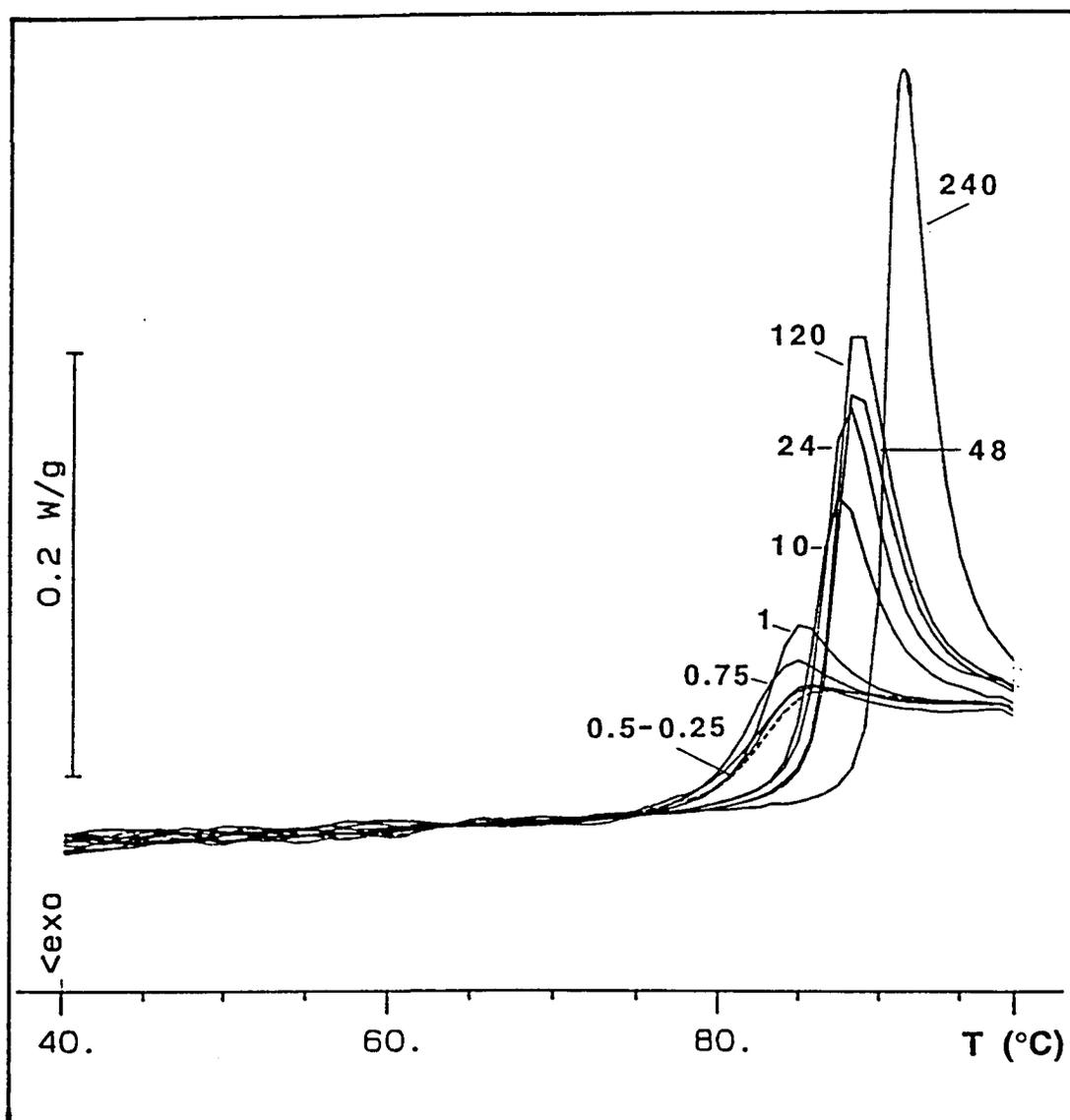


Figura 45. Curvas DSC para el PETP
 $T_a = T_g - 15^\circ\text{C} = 60^\circ\text{C}$, t_a en horas.

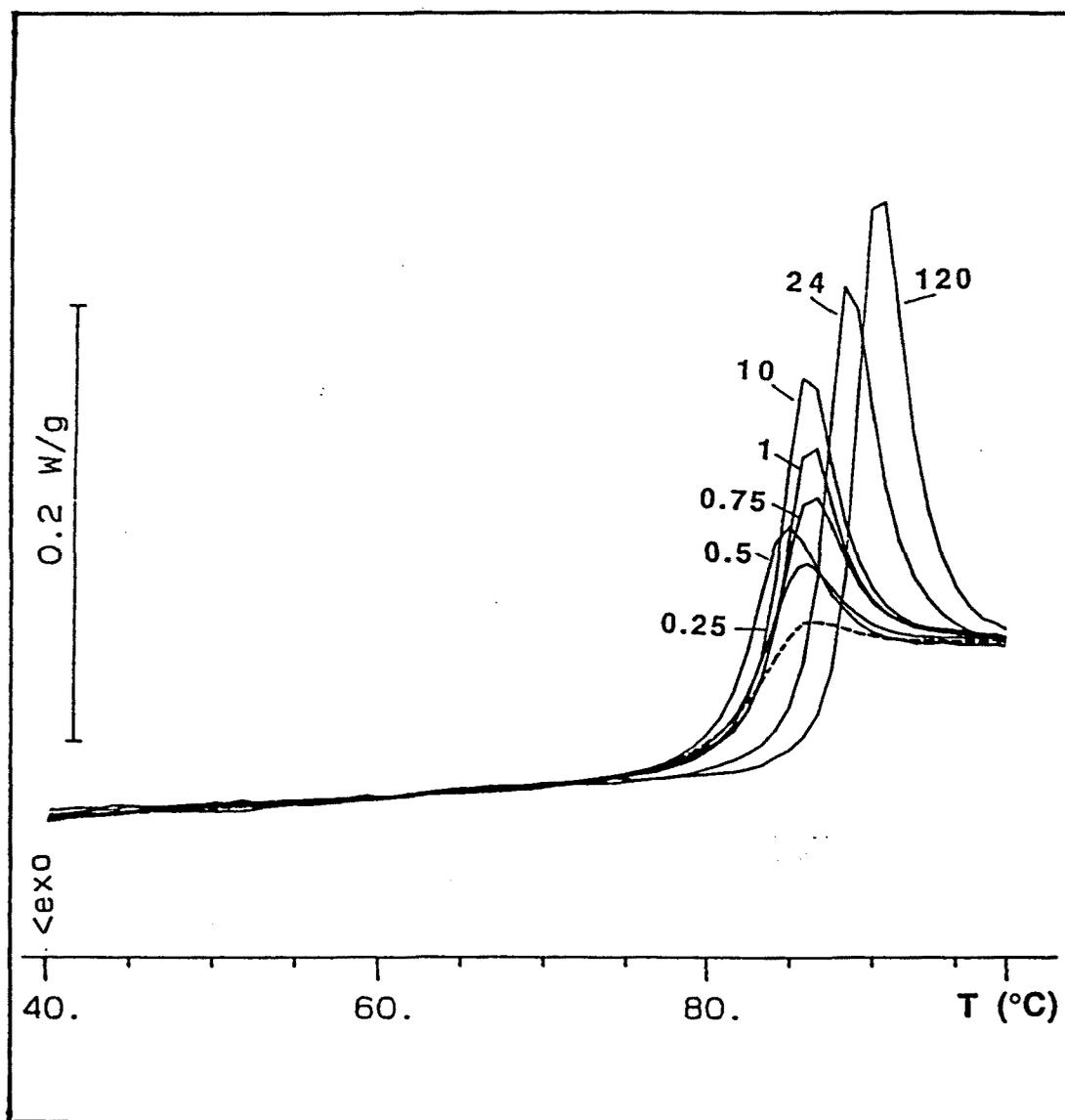


Figura 46. Curvas DSC para el PETP
 $T_a = T_g - 9^\circ\text{C} = 68^\circ\text{C}$, t_a en horas.

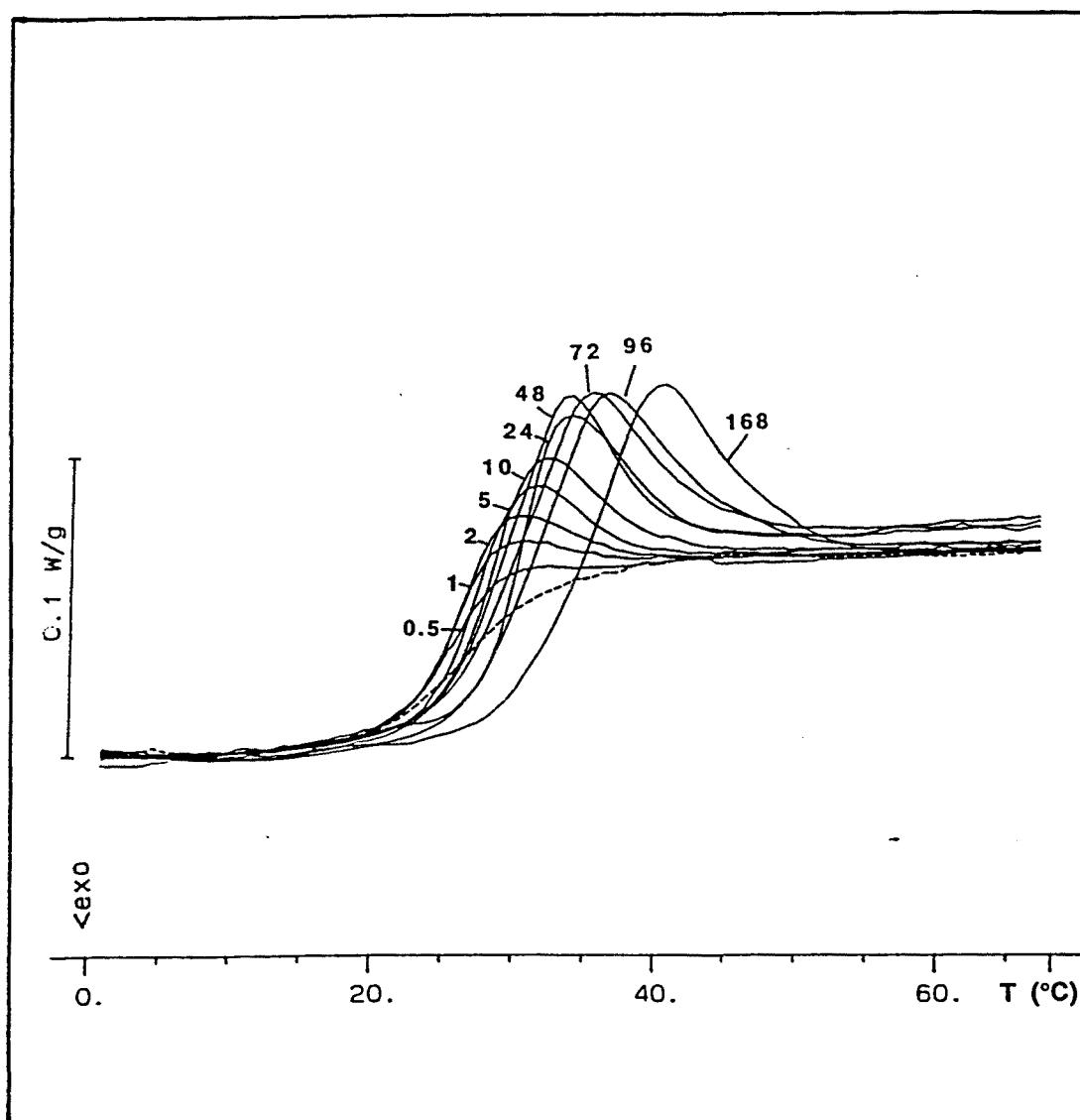


Figura 47. Curvas DSC para el PDPT
 $T_a = T_g - 15^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$, t_a en horas.

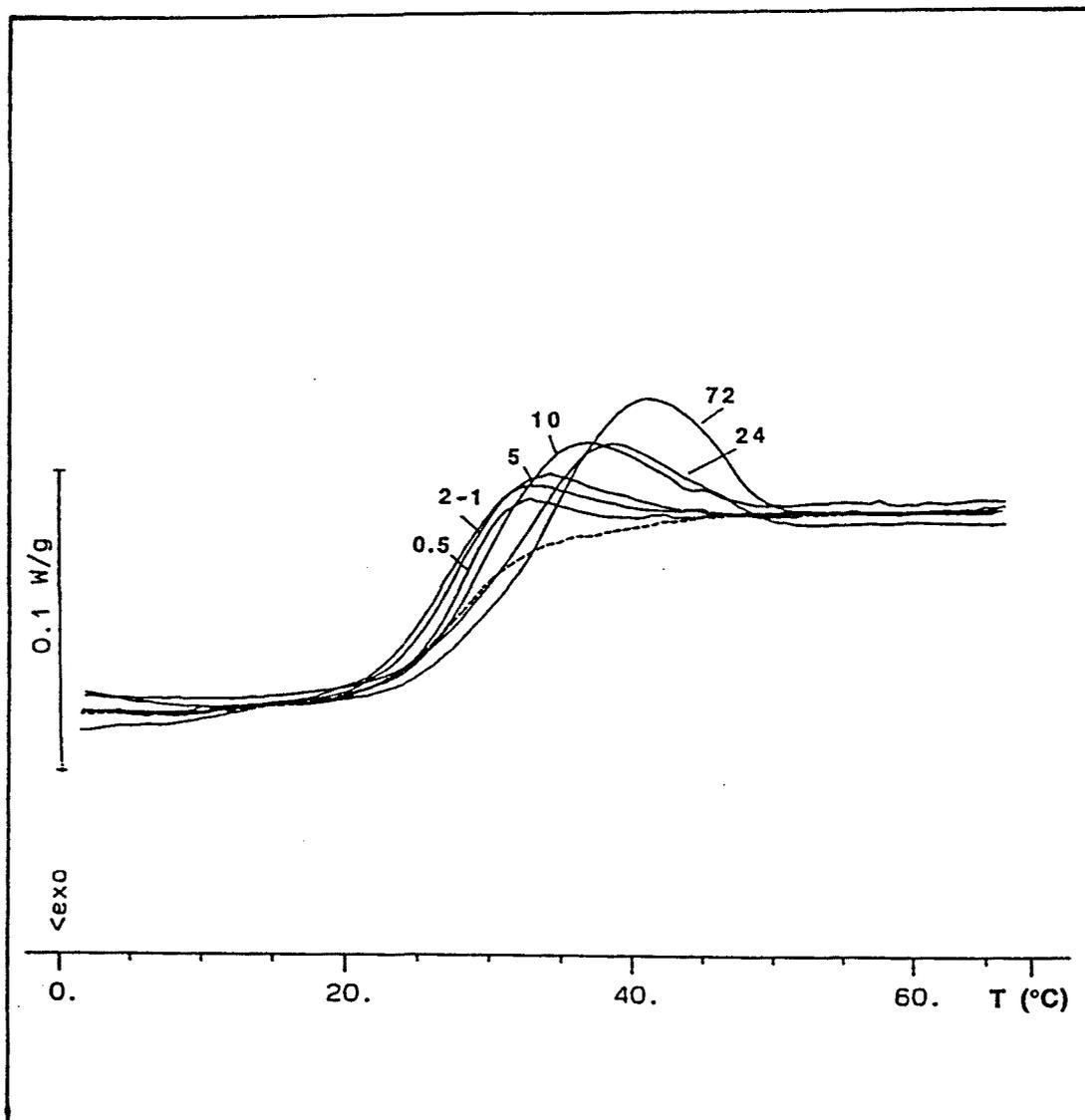


Figura 48. Curvas DSC para el PDPT
 $T_a = T_g - 9^\circ\text{C} = 16^\circ\text{C}$, t_a en horas.

8.3.1. DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE RELAJACIÓN

La relajación estructural que experimenta un material al ser sometido a una temperatura constante inferior a la T_g implica que el material, que se encuentra en un estado de no equilibrio, disminuye su entalpía en una cierta cantidad, ΔH , denominada entalpía de relajación.

La medida directa por DSC de dicho valor no es posible ya que es demasiado pequeña frente a la precisión que puede dar el propio aparato, ni cualquier otro calorímetro. Si se tiene en cuenta que al calentar una muestra, previamente envejecida, ésta recupera la entalpía de relajación dando lugar a la aparición del pico endotérmico característico de este proceso, es posible medir dicha entalpía de relajación por la comparación de la curva de $C_p(T)$ del primer barrido al calentar la muestra después de someterla al envejecimiento físico, y la $C_{p,ref}(T)$ del segundo barrido.

Dado que lo que se mide es la variación de entalpía en el calentamiento, algunos autores denominan dicha entalpía, ΔH , como la entalpía recuperada en vez de la entalpía de relajación.

En la figura 49 se ha representado un esquema del ciclo seguido en el procedimiento experimental. En la figura 49 a) se observa la variación que experimenta la entalpía, H , con la temperatura, T , para el ciclo propuesto. En la figura 49 b) se representa la potencia calorífica o C_p para una muestra tanto del primer barrido como del segundo barrido. En la figura 49 c) se representa la figura correspondiente a la diferencia entre el primer y segundo barrido.

De la figura 49 a) se puede observar que $\Delta H = BC = H(T_a, t_0) - H(T_a, t)$; si se considera que las líneas BD y EC son paralelas: $\Delta H = BC = DE$. Se puede pues escribir:

$$H_{eq}(T_0) - H(T_a, t_0) = \int_{T_1}^{T_0} C_{p,ref} dT \quad [29]$$

$$H_{eq}(T_0) - H(T_a, t) = \int_{T_1}^{T_0} C_p dT \quad [30]$$

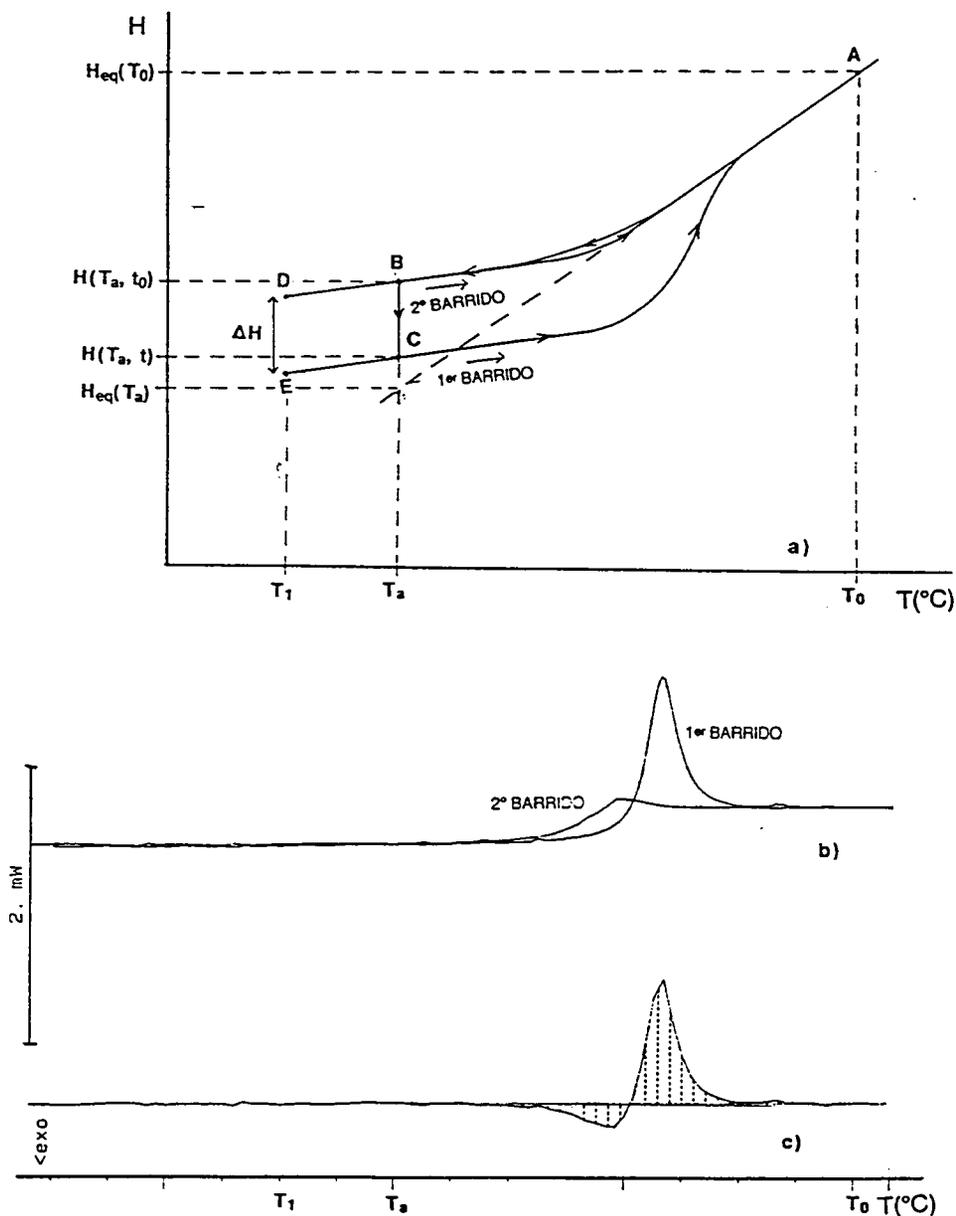


Figura 49. a) Esquema de la entalpía, H , frente a la temperatura, T , para el proceso del envejecimiento físico. b) Potencia calorífica del 1er y 2o barrido. c) Curva diferencia entre el 1er y 2o barrido

restando [29] y [30]:

$$\Delta H = H(T_a, t_0) - H(T_a, t) = \int_{T_1}^{T_0} (C_p - C_{p.ref}) dT \quad [31]$$

En nuestro caso es factible el cálculo de la entalpía de relajación a partir de las curvas DSC directamente ya que es posible relacionar la capacidad calorífica con la potencia calorífica según la expresión:

$$C_p = \frac{P}{q m} \quad [32]$$

donde m es la masa de la muestra, q la velocidad de calentamiento y P es el flujo de calor medido en mW. La ecuación [31] puede así pues escribirse como:

$$\Delta H = H(T_a, t_0) - H(T_a, t) = \frac{1}{m} \int_{t_1}^{t_0} (P - P_{ref}) dt \quad [33]$$

siendo P el flujo de calor en mW del primer barrido y P_{ref} el flujo de calor en mW del segundo barrido; t_1 es el tiempo medido en el inicio del barrido y t_0 es el tiempo cuando la muestra ha conseguido las condiciones isotérmicas a la temperatura T_0 .

Como se puede apreciar la integración de la curva 49 c) directamente entre T_1 y T_0 , área rayada, es la aplicación de la ecuación [33] y nos permite obtener directamente el valor de ΔH . Este método para el cálculo de ΔH fue introducido por Lagasse (Lagasse, 1980,1982) partiendo de T_a a la hora de integrar la expresión [31]. Este procedimiento comporta una serie de problemas derivados de que para T_a cercanas a T_g y dada la deriva inicial en el calentamiento, se producen errores en la medida de ΔH . La ampliación a una temperatura T_1 inferior a T_a permite evitar dichos errores; este es un método ampliamente utilizado por diferentes autores en el cálculo de ΔH (Steer et al., 1986; Cowie y Ferguson, 1986; Gomez-Ribelles et al., 1987; Agrawl, 1989; Montserrat, 1994). Otras aproximaciones al cálculo de la entalpía de relajación son las realizadas por Petrie (Petrie, 1972; Yoshida et al., 1982).

Las tablas con los valores correspondientes a la ΔH para cada polímero, para cada T_a y para cada t_a se dan en el Apéndice 1.

En la figuras 50 a 53 se ha representado los valores de ΔH en función del tiempo de envejecimiento para cada polímero y para las temperaturas que se indican.

En todos los casos se observa que para las temperaturas de envejecimiento utilizadas y para tiempos cortos, hasta aproximadamente 48 h, se produce un aumento rápido de la entalpía de relajación. Para tiempos de envejecimiento mayores, la entalpía de relajación aumenta de forma asintótica hasta un valor de la entalpía que coincidirá con la entalpía de relajación máxima $\Delta H_{\infty} = H(T_a, t_0) - H_{eq}(T_a)$, valor al cual se llega para tiempos suficientemente grandes de forma que el polímero haya tenido tiempo de llegar a las condiciones de equilibrio para la temperatura, T_a . Un comportamiento similar ha sido observado en distintos materiales (Petrie, 1976; Cowie y Ferguson, 1986; Shanks, 1986; Steer et al., 1986; Tai-an ; Hay, 1992).

En general para t_a largos, superiores a 48h se observa:

* Tanto para el PPIP como para el PPTP los valores de la ΔH disminuyen al aumentar la T_a para el rango de T_a utilizado, de forma que para $(T_a = T_g - 9)^{\circ}\text{C}$ los valores de ΔH son prácticamente constantes y muy inferiores a las otras dos temperaturas.

* En el caso de PETP, los valores de ΔH aumentan de $T_a = T_g - 27 = 50^{\circ}\text{C}$ hasta $T_a = T_g - 15 = 60^{\circ}\text{C}$ para volver a disminuir para $T_a = T_g - 9 = 68^{\circ}\text{C}$.

* Un comportamiento similar al presentado en el PETP se puede observar en el PDPT para el cual los valores de ΔH son inferiores para $T_a = T_g - 9 = 16^{\circ}\text{C}$ que para $T_g - 15 = 10^{\circ}\text{C}$.

En las figuras 54 a 56 se han representado las curvas de ΔH frente al $\log t_a$ para cada una de las temperaturas de envejecimiento referidas al valor de la T_g , y para cada uno de los poliésteres; las características generales que pueden observarse de dichas figuras son las siguientes:

* Existe una dependencia de tipo lineal entre la ΔH y el logaritmo de t_a en un amplio rango de tiempos de envejecimiento. Existe no obstante para tiempos pequeños un alejamiento de dicha linealidad, este efecto se hace particularmente evidente en el PPIP y en el PPTP. Un comportamiento similar es el observado para distintos materiales (Wyzgoski, 1980; Chen y Wang, 1981; Chen, 1981; Bauwens-Crowet y Bauwens, 1982, 1986; Montserrat et al., 1994)

* Para tiempos altos puede observarse así mismo un alejamiento de la linealidad debido a que el polímero ha llegado a adquirir el valor de entalpía correspondiente al equilibrio, por lo que la línea se desvía asintóticamente hacia dicho valor.

El análisis de cada uno de los polímeros para cada una de las temperaturas de envejecimiento referidas a la T_g nos permite llegar a las siguientes conclusiones:

* El PPIP es el polímero que presenta una ΔH superior respecto a los demás polímeros para las temperaturas y tiempos de envejecimiento para los cuales experimenta relajación estructural.

* Tanto el PPIP como el PPTP a una $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$ llegan a adquirir, dentro de los tiempos de experimentación la entalpía correspondiente al equilibrio; en el caso del PPIP para t_a de aproximadamente entre 24 y 48h y en el caso del PPTP para t_a superiores, aproximadamente las 240h.

* Tanto en el PPIP como en el PPTP para una $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$, y para cualquier tiempo de envejecimiento se llega a los valores correspondientes a la entalpía correspondiente al estado de equilibrio.

* El PETP es el polímero que presenta menores valores de la ΔH para cualquiera de las T_a consideradas respecto a los demás polímeros.

* El PETP tiende a adquirir el valor correspondiente a la entalpía en equilibrio para una $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$ y para tiempos de envejecimiento superiores a 240h. Petrie en un estudio realizado en el PETP observa que para una T_a de 65°C y para tiempos de 48h ya se adquiere la configuración correspondiente al equilibrio (Petrie, 1976).

* El PDPT a $T_a = T_g - 15 \text{ }^\circ\text{C}$ presenta unos valores de ΔH superiores al PETP e incluso al PPTP. Para $T_a = T_g - 9 \text{ }^\circ\text{C}$ los valores son así mismo superiores a los del PETP; no parece que a $T_a = T_g - 9 \text{ }^\circ\text{C}$, y para tiempos inferiores a 192h este polímero haya llegado a adquirir el valor de la entalpía en el equilibrio.

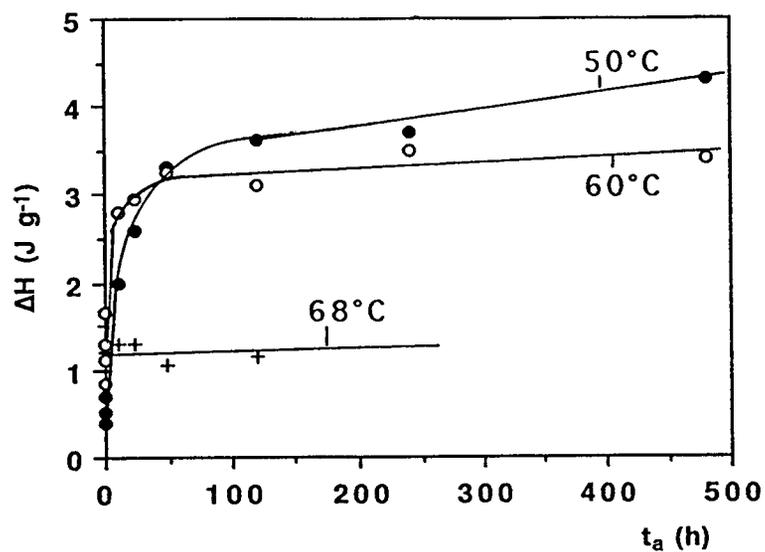


Figura 50. ΔH frente a t_a para el PPIP y las T_a indicadas.

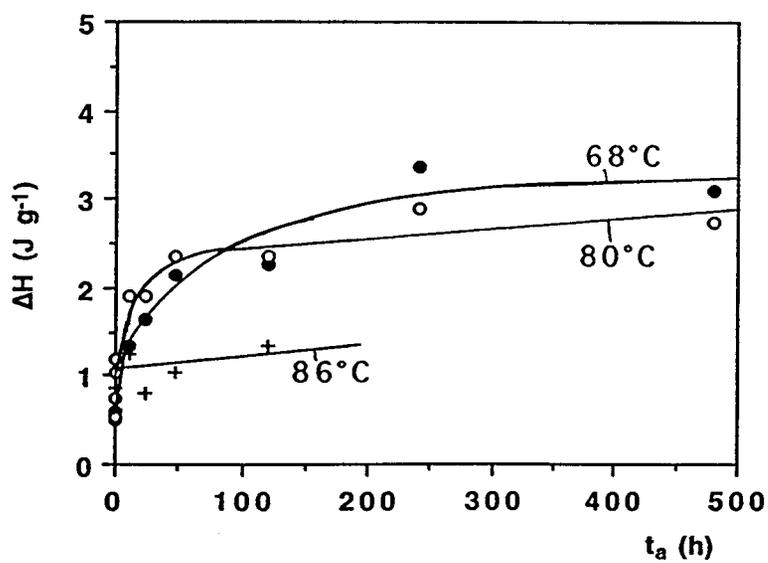


Figura 51. ΔH frente a t_a para el PPTP y las T_a indicadas.

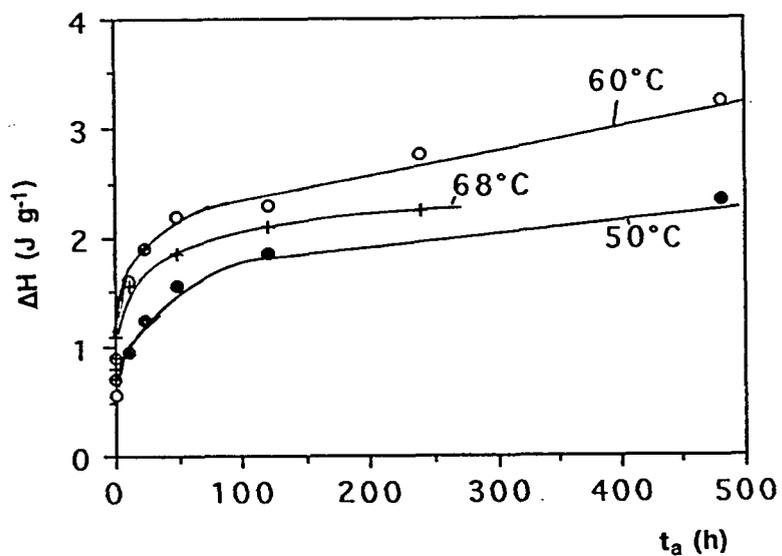


Figura 52. ΔH frente a t_a para el PETP y las T_a indicadas.

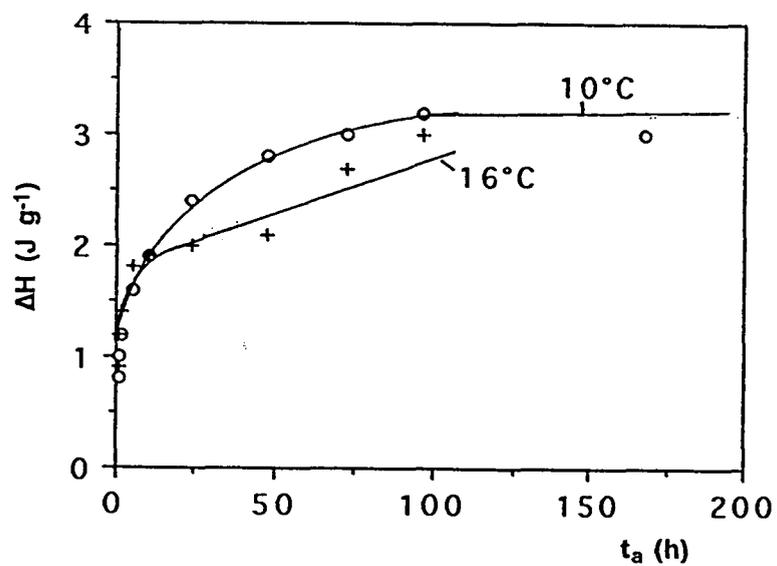


Figura 53. ΔH frente a t_a para el PDPT y las T_a indicadas.

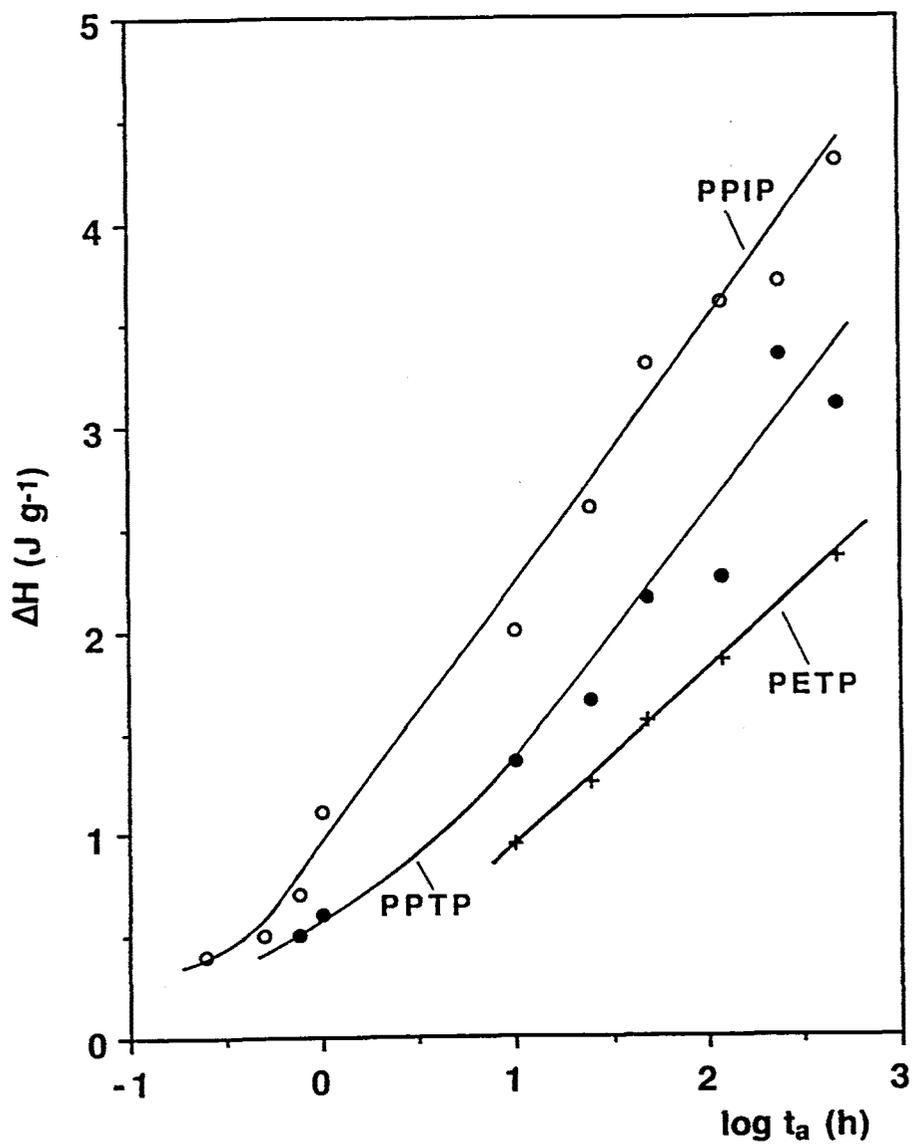


Figura 54. ΔH frente al $\log t_a$ para $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$ para los poliésteres indicados: ○ PPIP, ● PPTP y + PETP.

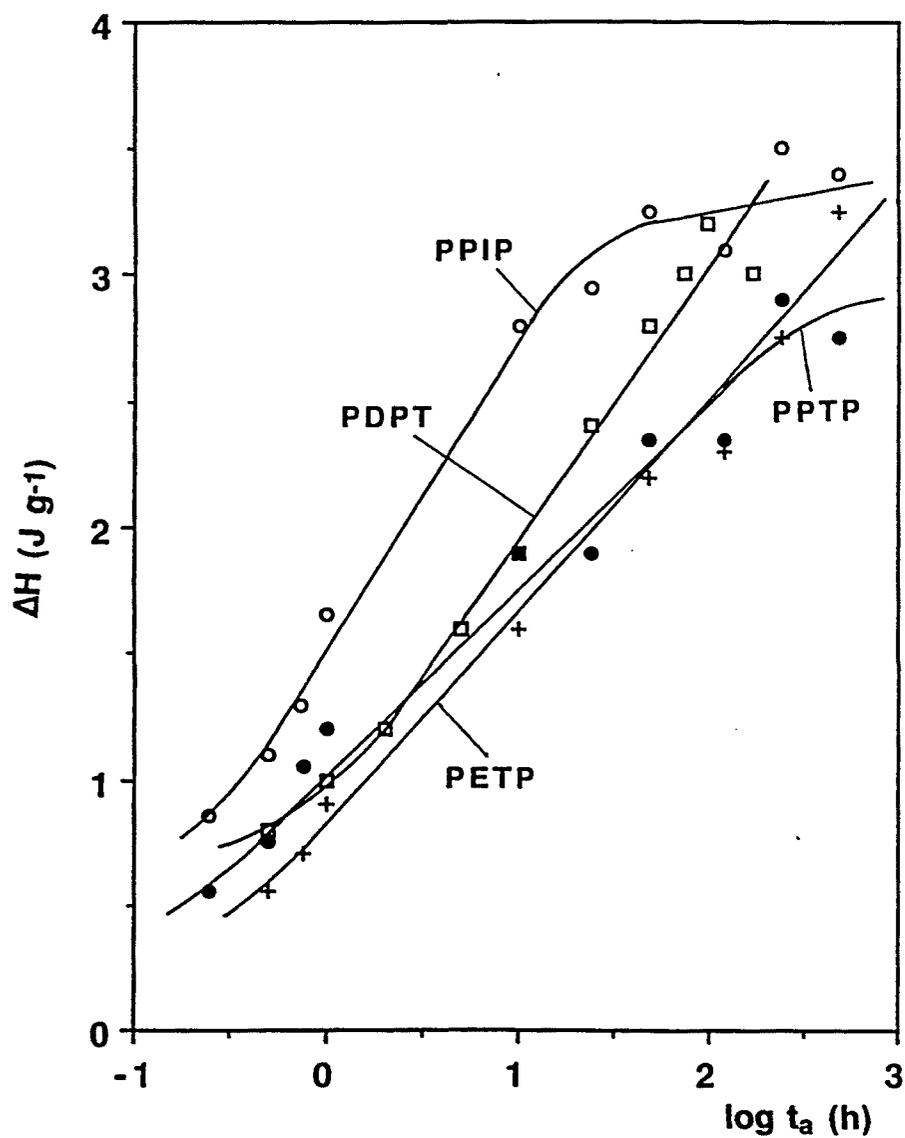


Figura 55. ΔH frente al $\log t_a$ para $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$ para los poliésteres indicados: o PPIP, ● PPTP, + PETP y □ PDPT.

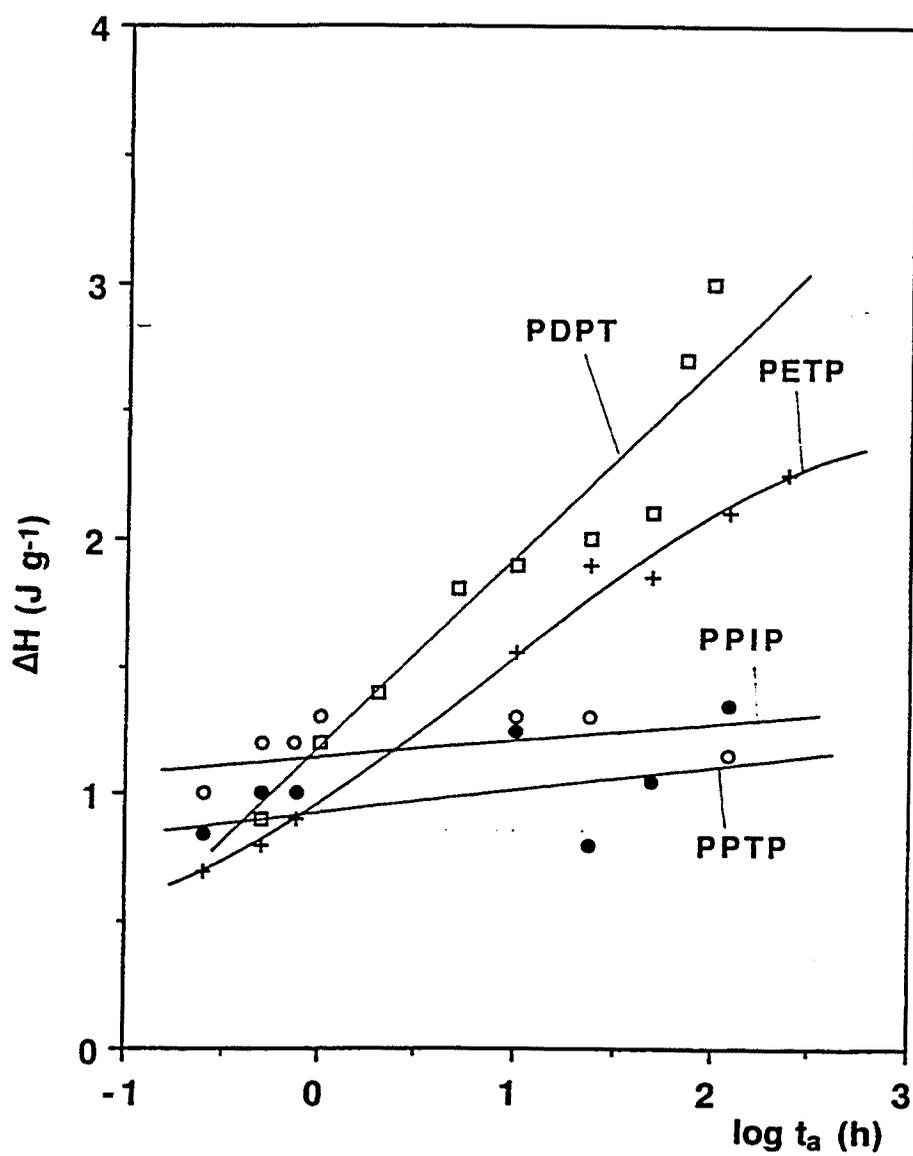


Figura 56. ΔH frente al $\log t_a$ para $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$ para los poliésteres indicados: \circ PPIP, \circ PPTP, $+$ PETP y \square PDPT.

8.3.2. TEMPERATURA CORRESPONDIENTE AL MÁXIMO DEL PICO ENDOTÉRMICO

Otro parámetro importante para el estudio del proceso del envejecimiento físico es la evaluación de la temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico, T_p .

Las tablas con los valores correspondientes a la T_p para cada polímero, para cada T_a y para cada t_a se dan en el Apéndice 1.

En las figuras 57 a 60 se ha representado la T_p en función del $\log t_a$ para cada polímero para las T_a que se indican. De la observación de dichas gráficas vemos:

* Existe una dependencia lineal acotada entre la temperatura del pico endotérmico y el logaritmo de t_a . Ésto ya ha sido observado en distintos polímeros y mezclas de polímeros (Montserrat y Cortés, 1986, 1989; Bosma et al., 1988)

* Para valores de t_a bajos existe una desviación de dicha linealidad. Los picos que aparecen en estas condiciones suelen denominarse picos no-estabilizados. También se observa una desviación de la linealidad para los polímeros que a una determinada T_a y para tiempos de envejecimiento altos ya han llegado al equilibrio. Esté es el caso del PPIP y el PPTP que para $T_a = T_g - 15$ °C, T_p tiende a un valor constante y para el PETP que para $T_a = T_g - 9$ °C, T_p adquiere un valor constante.

* Para el PPIP y el PPTP y para una $T_a = T_g - 9$ °C se observa que los valores de T_p son prácticamente constantes en todo el intervalo de t_a , esto sucede debido a que para esta temperatura y como se comentó anteriormente ambos polímeros adquieren las configuraciones del equilibrio.

* Otro hecho a destacar es el que en el PDPT y para una $T_a = T_g - 15$ °C, la desviación de la linealidad para tiempos pequeños es muy superior a los otros polímeros, esto es consecuencia de que para este polímero y dada la amplitud de los picos endotérmicos, lo que se puede considerar un pico bien estabilizado se produce

para tiempos superiores a los otros polímeros.

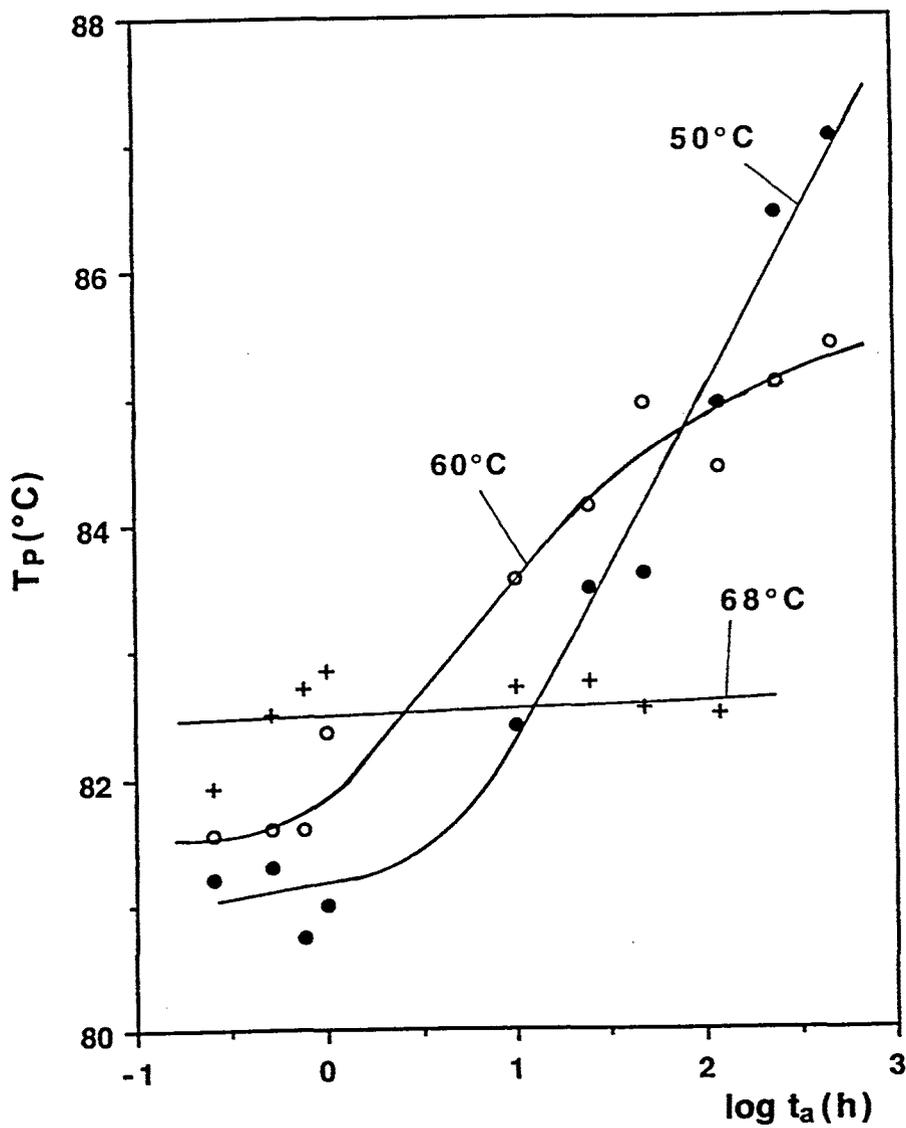


Figura 57. T_p frente a $\log t_a$ para el PPIP y para las T_a que se indican: ● 50 °C; ○ 60 °C y + 68 °C

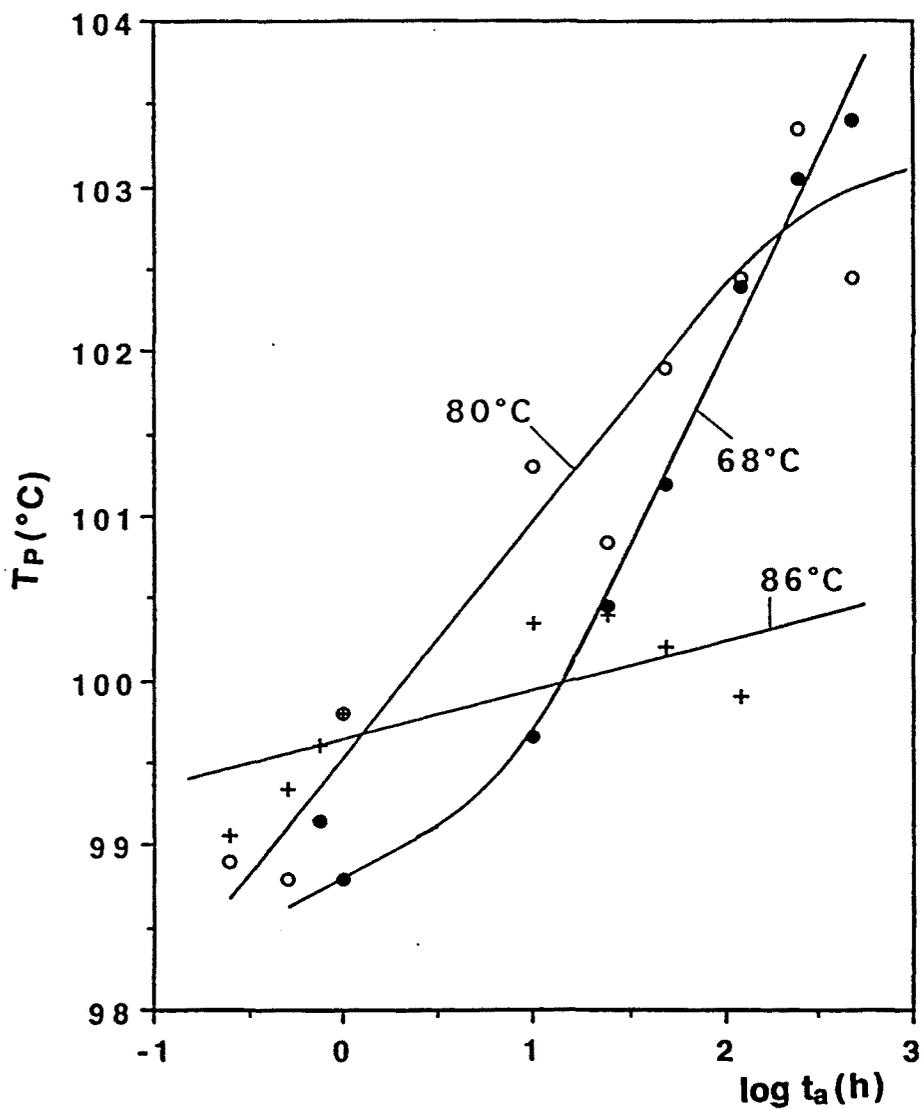


Figura 58. T_p frente a $\log t_a$ para el PPTP y para las T_a que se indican: ● 68°C; o 80°C y + 86°C

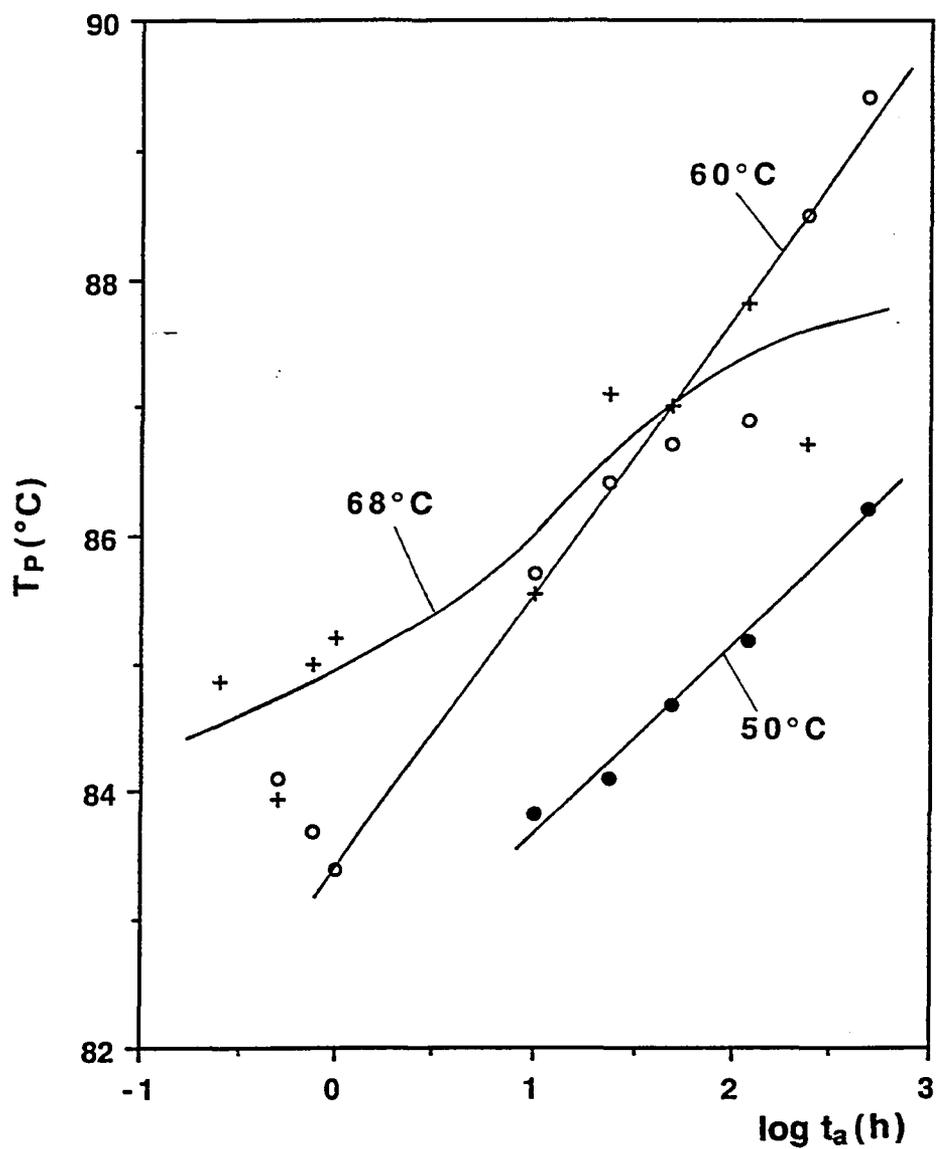


Figura 59. T_p frente a $\log t_a$ para el PETP y para las T_a que se indican: ● 50°C; ○ 60°C y + 68°C

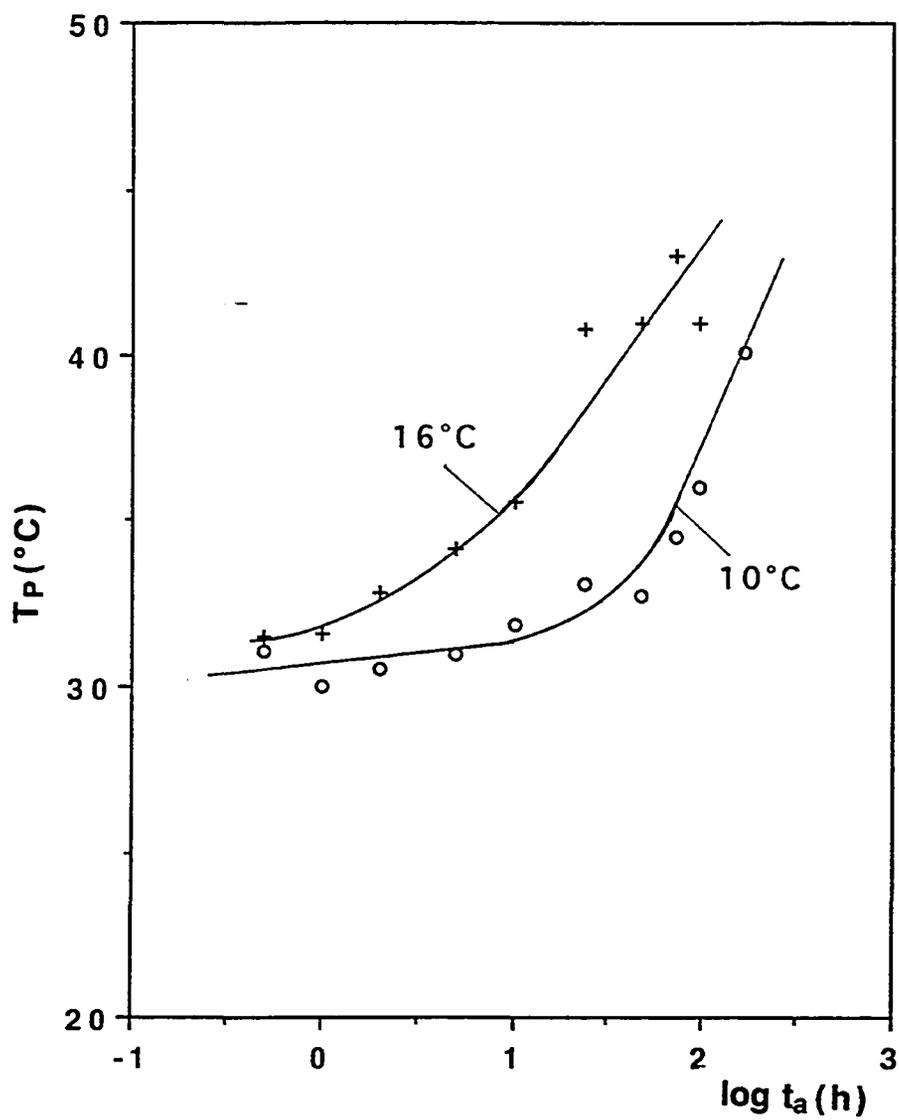


Figura 60. T_p frente a $\log t_a$ para el PDPT y para las T_a que se indican: \circ 10°C y $+$ 16°C

8.4. LA RELAJACION ESTRUCTURAL DURANTE EL ENFRIAMIENTO A DIFERENTES VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.

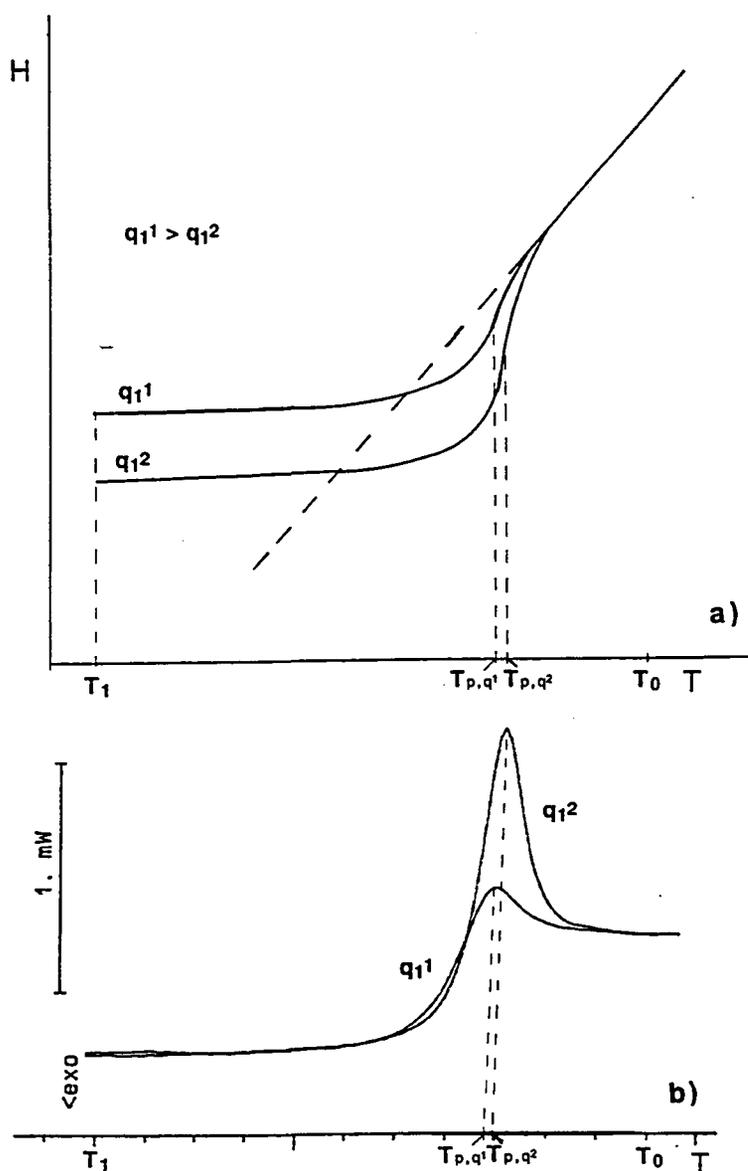


Figura 61. a) Esquema de la entalpía, H , frente a la temperatura, T , para un ciclo de enfriamiento y calentamiento a las velocidades indicadas.
b) Potencia calorífica para el calentamiento a las velocidades indicadas.

Cuando un polímero es sometido a un ciclo intrínseco, en el cual se parte de una temperatura $T_0 > T_g$, se enfría a una velocidad q_1 hasta una temperatura T_1 para volverlo a calentar inmediatamente a una velocidad q_2 , según la relación existente entre q_1 y q_2 se

puede obtener la aparición de un pico endotérmico que variará en magnitud y posición según sea q_1 considerando que q_2 sea constante (Richardson y Savill, 1979; Chen y Kurkjien, 1983).

En la figura 61 se ha representado en a) la entalpía para un ciclo como el propuesto anteriormente, y en b) la capacidad calorífica para el mismo ciclo para dos velocidades de enfriamiento distintas q_1^1 y q_1^2 .

Cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento menor será la entalpía del vidrio a la temperatura T_1 , por lo que en el calentamiento mayor será el pico endotérmico obtenido.

En las figuras 62 a 65 se presentan las curvas DSC obtenidas en el calentamiento tras el enfriamiento a las velocidades q_1 indicadas para los distintos poliésteres. En las figuras observamos los siguientes hechos:

- * A medida que disminuye q_1 aumenta la magnitud del pico endotérmico obtenido en el calentamiento.
- * La temperatura correspondiente al máximo del pico endotérmico disminuye a medida que disminuye q_1 pasando por un valor mínimo a una determinada q_1 para a continuación volver a aumentar.
- * Como ya se observó en el envejecimiento físico, el PDPT presenta un pico mucho más amplio que los demás polímeros y no es hasta una velocidad de enfriamiento de $2.5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ que no se empieza a apreciar dicho pico endotérmico.

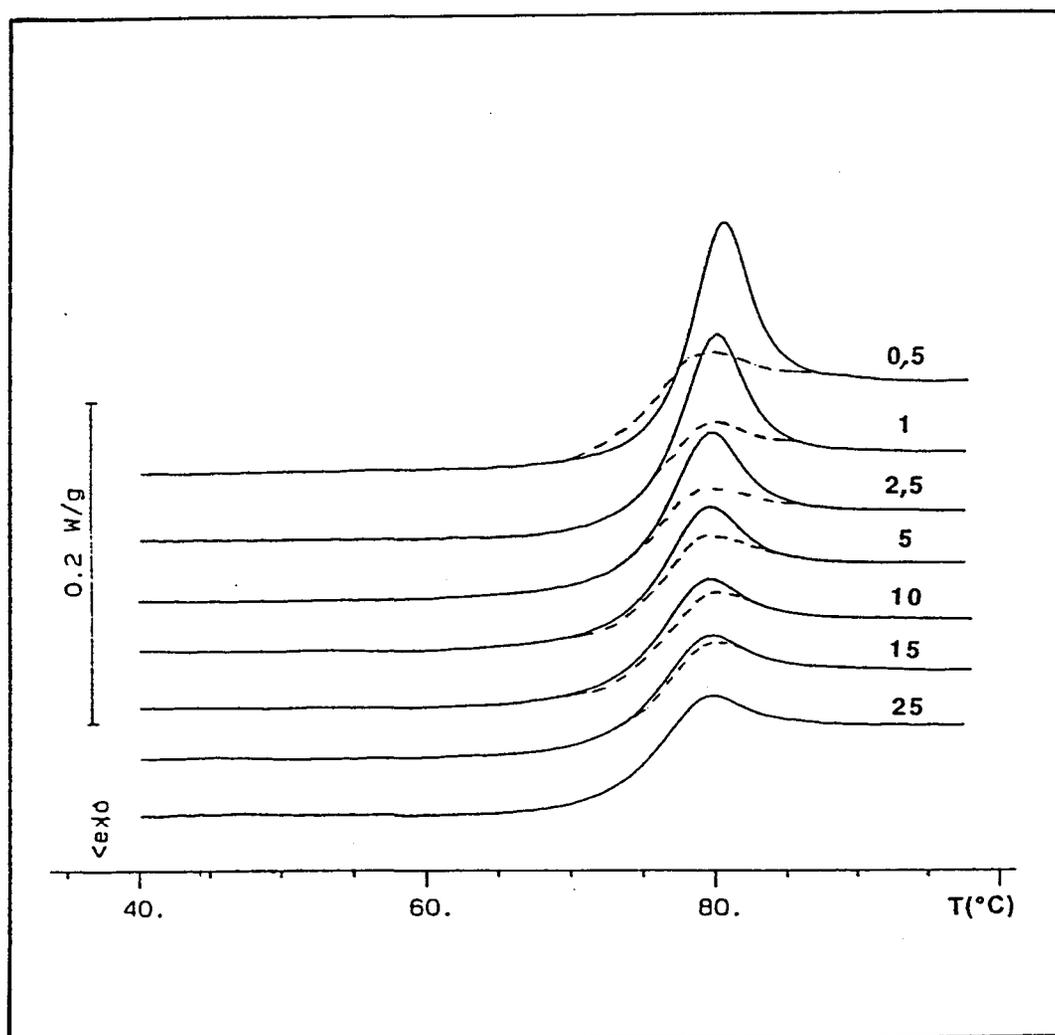


Figura 62. Curvas DSC obtenidas a las velocidades de enfriamiento indicadas para el PPIP. $q_2 = 10^\circ\text{C min}^{-1}$

Línea de trazos: corresponde a $q_1 = 25^\circ\text{C min}^{-1}$

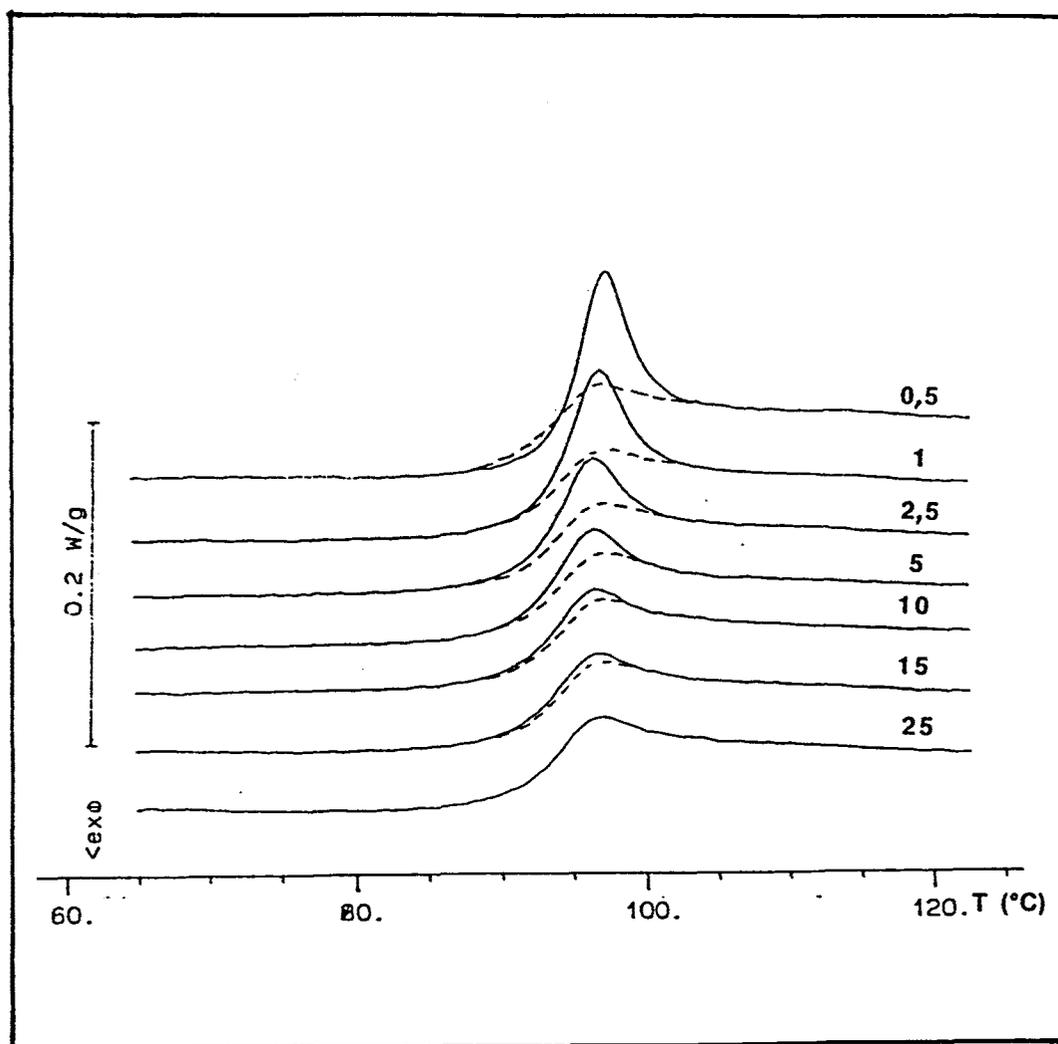


Figura 63. Curvas DSC obtenidas a las velocidades de enfriamiento indicadas para el PPTP. $q_2 = 10^\circ\text{C min}^{-1}$
Línea de trazos: corresponde a $q_1 = 25^\circ\text{C min}^{-1}$

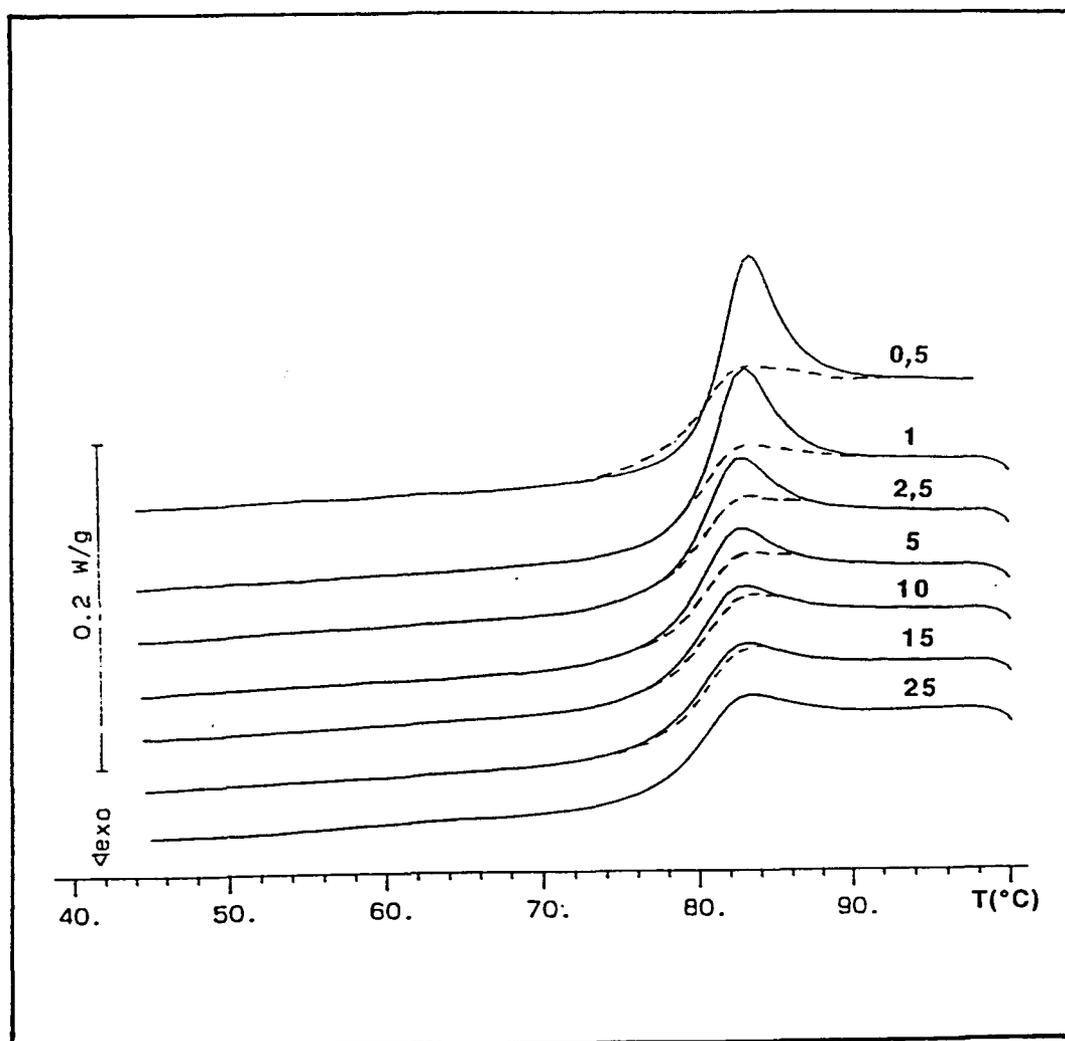


Figura 64. Curvas DSC obtenidas a las velocidades de enfriamiento indicadas para el PETP. $q_2 = 10^\circ\text{C min}^{-1}$
Línea de trazos: corresponde a $q_1 = 25^\circ\text{C min}^{-1}$

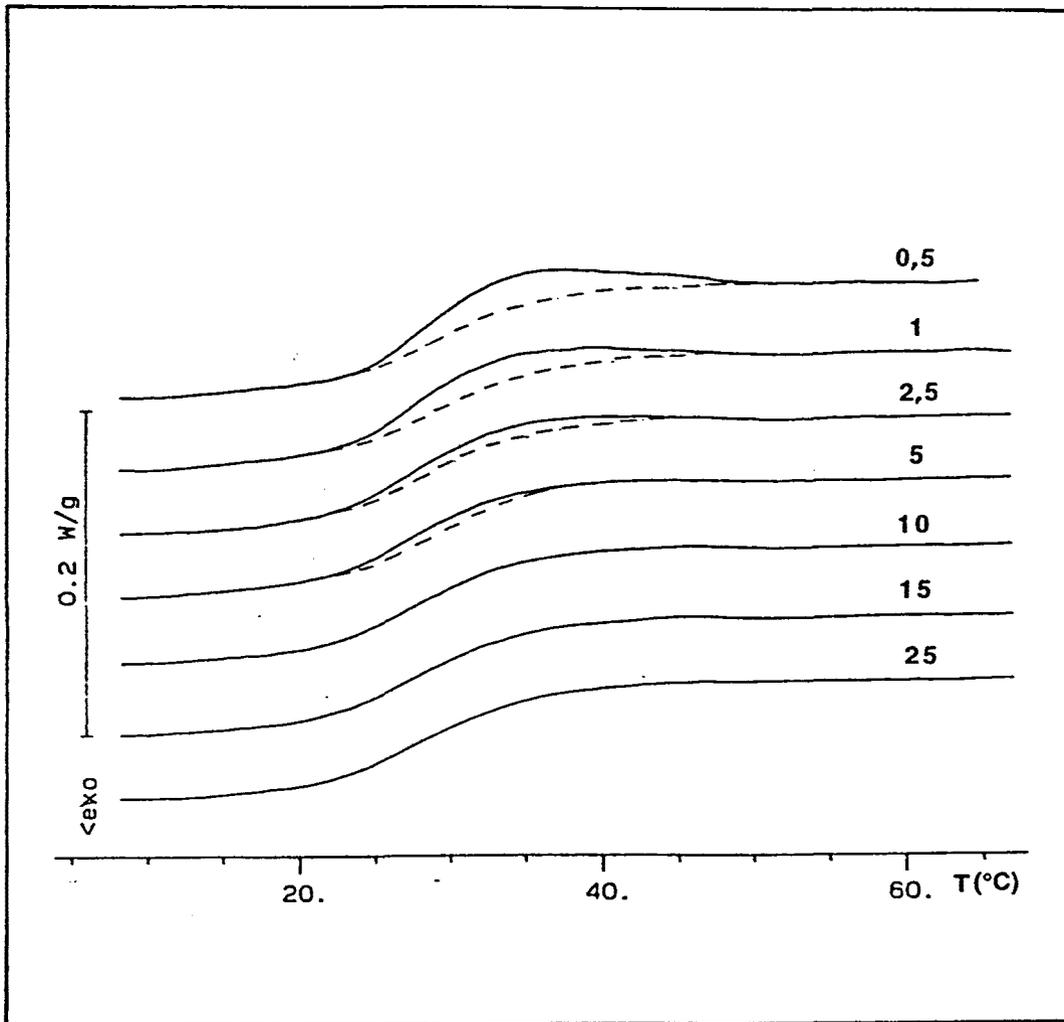


Figura 65. Curvas DSC obtenidas a las velocidades de enfriamiento indicadas para el PDPT. $q_2 = 10^\circ\text{C min}^{-1}$
Línea de trazos: corresponde a $q_1 = 25^\circ\text{C min}^{-1}$

9. CINÉTICA DE LA RELAJACIÓN ESTRUCTURAL

9.1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno del envejecimiento físico y de la relajación estructural en general, tal y como se comentó en la introducción de este trabajo, es un fenómeno cinético que presenta una serie de características generales:

- * La respuesta al fenómeno es una función no-exponencial que puede representarse como un mecanismo caracterizado por una distribución de tiempos de relajación.
- * La desviación del equilibrio, δ definida según la ecuación [16] esta relacionada con la temperatura y con el tiempo por un principio de superposición lineal donde cada tiempo de relajación, τ_i , depende de la temperatura y del estado instantáneo en que se encuentre el vidrio (o estructura); esta dependencia es la consecuencia de que el proceso sea un proceso no-lineal.

Varios modelos han sido desarrollados, basándose en estas dos premisas, para la justificación e interpretación de los resultados experimentales obtenidos:

- * **Modelo de un único parámetro.** En este modelo se considera un único valor del tiempo de relajación para cada estado del vidrio. El tiempo de relajación viene a su vez caracterizado por la temperatura y la estructura (T_f o δ). Este modelo se ha aplicado a conceptos de volumen libre (Hutchinson y Kovacs, 1976)), y de temperatura ficticia (Hutchinson y Kovacs, 1977; Kovacs y Hutchinson, 1979; Montserrat, 1987).
- * **Modelo multiparámetro.** En este modelo se considera una distribución de tiempos de relajación. Varios son los trabajos sobre este modelo que será comentado más adelante (Kovacs, et al., 1979; Ramos et al., 1984; Moynihan et al., 1976; De

Bolt et al., 1976; Sasabe y Moynihan, 1978; Hodge y Berens, 1982).

ANÁLISIS DE LA NO-EXPONENCIALIDAD

La no exponencialidad en el proceso de la relajación estructural viene caracterizada por una función $\phi(t)$ no lineal que equivale matemáticamente a una distribución de tiempos de relajación, $g(\ln \tau)$ según la expresión:

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\ln \tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau \quad [34]$$

siendo $g(\ln \tau)$ una función normalizada:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\ln \tau) d \ln \tau = 1$$

Las expresiones modelo para la función $g(\ln \tau)$ conducen, por simples que sean, a expresiones complicadas de $\phi(t)$ por lo que normalmente se procede a la inversa: se elige una ecuación para $\phi(t)$ y se calcula a partir de ella la función de la distribución.

Una ecuación muy utilizada es la denominada función Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) (Kolhrausch, 1847; Williams y Watts, 1970) que se introduce como una función empírica de la forma:

$$\phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta\right] \quad [35]$$

donde τ_0 es el tiempo de relajación característico y β es una constante que describe la anchura de la distribución de tiempos de relajación y que presenta valores: $0 \leq \beta \leq 1$.

Esta ecuación ha sido ampliamente utilizada en distintos tipos de medidas (Scherer, 1986) y conduce a una distribución de tiempos de relajación asimétrica donde se cumple la

denominada "simplicidad termoreológica" según la cual la forma de la función $\phi(t)$ o de $g(\ln\tau)$ no cambian con la temperatura, así pues el envejecimiento físico solo desplaza el tiempo promedio sin variar la forma de la distribución.

ANÁLISIS DE LA NO-LINEALIDAD

La no-linealidad en el proceso del envejecimiento físico se introduce al relacionar el tiempo de relajación con la temperatura y la estructura.

Varias son las ecuaciones fenomenológicas introducidas para describir este proceso, Asumiendo una ecuación similar a la propuesta por Tool (Tool, 1946) para la dependencia existente entre la viscosidad y la temperatura, Narayanaswamy (Narayanaswamy, 1971) introduce una versión generalizada de la ecuación de Arrhenius que presenta la forma:

$$\tau = A \exp \left[\frac{H_g}{R T} + \frac{H_s}{R T_f} \right] \quad [36]$$

siendo A el factor preexponencial, H_g y H_s constantes y R la constante de los gases.

De Bolt et al. (De Bolt et al., 1976) expresan la ecuación [36] de la forma:

$$\tau = A \exp \left[\frac{x \Delta h^*}{R T} + \frac{(1-x) \Delta h^*}{R T_f} \right] \quad [37]$$

siendo Δh^* la energía de activación en el estado de equilibrio a temperaturas superiores a la T_g y x una constante que varia: $0 \leq x \leq 1$ y que define el grado de dependencia del tiempo de relajación con la temperatura y la estructura. Para $x = 1$, los tiempos de relajación solo son función de la temperatura y para $x = 0$ solo son función de la estructura.

La ecuación [37] es la forma en que es usada la ecuación de Narayanaswamy y es conocida por este nombre.

Kovacs et al. (Kovacs, et al., 1977, 1979) introducen una ecuación similar a la propuesta por Narayanaswamy y Moynihan:

$$\tau = \tau_0 \exp[-\theta (T - T_r)] \exp\left[-(1-x)\theta \frac{\delta_H}{\Delta C_p}\right] \quad [38]$$

donde τ_0 es el valor del tiempo de relajación a la temperatura de referencia T_r en el equilibrio ($\delta_H = 0$) y θ es una constante del material relacionada con la energía de activación según la expresión:

$$\theta \approx \frac{\Delta h^*}{R T_r^2} \approx \frac{\Delta h^*}{R T_g^2} \quad [39]$$

La ecuación [39] caracteriza la dependencia de τ con la temperatura en las condiciones de equilibrio.

El parámetro x de las ecuaciones [37] y [38] son equivalentes y $x \Delta h^*$ es la energía de activación en el estado vítreo para un determinado valor de la temperatura ficticia.

Tanto las ecuaciones [37] como [38] predicen un comportamiento que seguiría la ley de Arrhenius a $T > T_g$, así pues en condiciones de equilibrio:

$$\tau_{eq} = A \exp\left[-\frac{\Delta h^*}{R T}\right] \quad [40]$$

Esta ecuación predice una dependencia lineal de τ_{eq} respecto a $1/T$ mientras que los resultados obtenidos en medidas dieléctricas o viscoelásticas muestran un comportamiento que sigue la ecuación de WLF (Williams et al., 1955) o Vogel (Vogel, 1921).

Las ecuaciones [37] y [38] son pues solo apropiadas para valores de la temperatura cercanos a la T_g , para cuyos valores es posible considerar que Δh^* es un valor constante.

Hodge (Hodge, 1987) basándose en la teoría de Adam-Gibbs (Adam y Gibbs, 1965) propone una nueva expresión para los tiempos de relajación:

$$\tau = A \exp\left(\frac{\Delta \mu s_c^*}{R T S_c}\right) \quad [41]$$

expresión denominada AG; donde A es una constante, $\Delta \mu$ es la barrera de energía para un

grupo que se quiera reorganizar, s_c^* es la entropía configuracional del grupo que se reorganiza y S_c es la entropía configuracional macroscópica.

La temperatura ficticia se introduce en la expresión [41] mediante S_c como:

$$S_c = \int_{T_2}^{T_f} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

donde ΔC_p es la variación de la capacidad calorífica configuracional y T_2 es la temperatura a la cual S_c se extrapola a 0. En la expresión [41] se asume que la T_f entrópica y estálpica son iguales.

La forma útil que puede presentar la ecuación [41] dependerá de la relación existente entre ΔC_p y la temperatura:

* Si ΔC_p es constante la ecuación [41] puede expresarse de dos formas:

** La ecuación AGL:

$$\tau = A \exp \left[\frac{B}{R T \ln \frac{T_f}{T_2}} \right] \quad [42]$$

donde $B = (\Delta\mu s_c^*)/\Delta C_p$.

** La ecuación AGF (Adam-Gibbs-Fulchner):

$$\tau = A \exp \left[\frac{D}{R T \left(1 - \frac{T_2}{T_f} \right)} \right] \quad [43]$$

donde $D = (\Delta\mu s_c^* T_2)/\Delta C_p$.

* Si ΔC_p varía con la temperatura: $\Delta C_p = |\Delta C_p|_{T_g} T_g/T$, la ecuación [41] presenta la forma denominada AGV (Adam-Gibbs-Vogel):

$$\tau = A \exp \left[\frac{D'}{R (T - T_2)} \right] \quad [44]$$

donde $D' = (\Delta\mu s_c^* T_2)/\Delta C_p T_g$.

La comparación entre las ecuaciones [37] o [38] y las ecuaciones [42], [43] o [44] permite relacionar los parámetros cinéticos Δh^* y x con las constantes D , D' y B de la forma

* Comparando [37] o [38] con la ecuación [42]:

$$x \approx \frac{L}{1+L} \quad [45] \quad \frac{\Delta h^*}{R} \approx B(L^{-1} + L^{-2}) \quad [46]$$

siendo $L \approx \ln(T_f/T_2)$.

* Comparando [37] o [38] con la ecuación [43] o [44]:

$$x \approx 1 - \frac{T_2}{T_g} \quad [47] \quad \frac{\Delta h^*}{R} \approx \frac{D}{x^2} \approx \frac{D'}{x^2} \quad [48]$$

El estudio cinético del fenómeno del envejecimiento físico en los poliésteres lineales considerados en este trabajo se ha llevado a cabo de la siguiente forma:

A partir de los valores experimentales obtenidos, ΔH y T_p se ha aplicado un modelo cinético de un único parámetro que ha permitido el cálculo de un tiempo de relajación efectivo único para cada estado del vidrio y que permite la comparación de la velocidad de la relajación en los distintos poliésteres.

Dado que el fenómeno del envejecimiento físico es un fenómeno en el que interviene una distribución de tiempos de relajación, se ha utilizado el modelo multiparámetro KAHR aplicando el método del desplazamiento de picos a partir del cual se han evaluado los parámetros cinéticos x y β .

También se ha evaluado para dicho proceso la Δh^* a partir del modelo de un parámetro único y de la dependencia de la temperatura ficticia con la velocidad de enfriamiento, comparándose los valores obtenidos.

9.2. APLICACIÓN DEL MODELO DE UN ÚNICO PARÁMETRO EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE RELAJACIÓN EFECTIVO

A partir de la ecuación básica propuesta por Kovacs (Kovacs, 1963) si se considera un sistema que en el estado de no equilibrio se encuentra perfectamente determinado por la temperatura, la presión y un parámetro de orden simple, Z , siendo éste un parámetro que en condiciones de equilibrio es función de la temperatura y la presión; la variación del parámetro de orden producirá un cambio en la variable δ_H definida según la ecuación [16]. La velocidad de cambio, que se asume es proporcional a la actual desviación del equilibrio involucra a un tiempo de relajación según la expresión:

$$-\frac{d\delta_H}{dt} = \Delta C_p q + \frac{\delta_H}{\tau_{ef}} \quad [49]$$

donde δ_H viene dada por la expresión [16], ΔC_p es la variación entre la capacidad calorífica del líquido y la del vidrio, q es la velocidad de calentamiento y τ_{ef} es el tiempo de relajación efectivo que caracteriza el estado en que se encuentra el vidrio.

Para el proceso del envejecimiento físico en el cual $q = 0$ la expresión anterior se transforma (Hutchinson y Kovacs, 1976, 1977; Kovacs, 1979; Ramos et al., 1984):

$$\frac{d\delta_H}{dt} = -\frac{\delta_H}{\tau_{ef}} \quad [50]$$

o bien:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = -\frac{1}{\delta_H} \frac{d\delta_H}{dt} = -\frac{d \ln \delta_H}{dt} \quad [51]$$

y si se expresa en función de la función de relajación $\phi(t_a)$:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = -\frac{1}{\phi(t_a)} \frac{d\phi(t_a)}{dt} \quad [52]$$

donde $d\phi(t_a)/dt_a$ y $1/\tau_{ef}$ representan la velocidad instantánea con la que el sistema se aproxima al equilibrio.

El tiempo de relajación efectivo, τ_{ef} , depende de la temperatura de envejecimiento y de $\phi(t_a)$, cuyo valor depende de la estructura o estado del vidrio, caracterizado por δ_H , o por T_f .

En las expresiones [49] a [52] se está suponiendo un tiempo de relajación único para cada t_a , que será función de la temperatura de envejecimiento, T_a , y de $\phi(t_a)$. Así pues el valor de la función de relajación $\phi(t_a)$ se puede expresar, según el método de cálculo propuesto por Montserrat (Montserrat, 1994):

$$\phi(t_a) = \exp\left[-\frac{t_a}{\tau(T, \phi(t_a))}\right] \quad [53]$$

Esta función es una función no-lineal ya que es función del grado de desviación del sistema del estado de equilibrio.

Para el cálculo de τ_{ef} definimos una función $\phi'(t_a)$ que es función de t_a según la expresión:

$$\phi'(t_a) = \exp\left(-\frac{t_a}{\tau'}\right) \quad [54]$$

donde τ' es un tiempo característico y $\phi'(t_a)$ es una función exponencial dependiente de t_a .

Para una temperatura de envejecimiento determinada, existirá un tiempo de envejecimiento, t_a , para el cual las funciones $\phi(t_a)$ y $\phi'(t_a)$ serán iguales, con lo cual será posible el cálculo del tiempo de relajación efectivo, τ_{ef} .

$$\phi(t_a) = \phi'(t_a) = \exp\left(-\frac{t_a}{\tau_{ef}}\right) \quad [55]$$

y

$$\tau_{ef} = - \frac{t_a}{\ln \phi(t_a)} \quad [56]$$

En la figura 66 se puede observar el procedimiento seguido. En dicha figura se han representado los valores experimentales obtenidos para la función de relajación $\phi(t_a)$ experimental obtenida a partir de la ecuación [58] en el PPIP para una temperatura de envejecimiento de 50°C (línea de trazos), así como la función $\phi'(t_a)$ para tres valores del tiempo característico, $\tau' = 5, 50$ y 500 h. Como se puede observar la representación de la función $\phi'(t_a)$ para los tres tiempos citados es una función que decae exponencialmente con t_a , mientras la evolución de la $\phi(t_a)$ real para el poliéster representado es una función que decae de forma no-exponencial con t_a . De la ecuación [55] se deduce que el tiempo efectivo, τ_{ef} , para un tiempo de envejecimiento $t_{a,1}$ será de 5h; para $t_{a,2}$ será de 50 h y para $t_{a,3}$ será de 500 h.

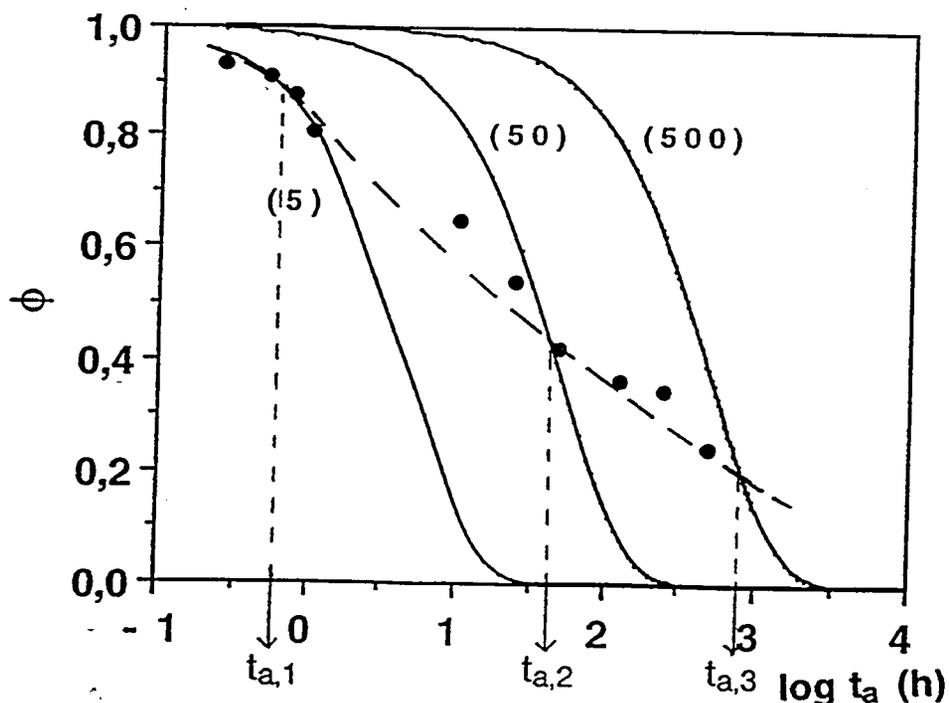


Figura 66. Representación de la función de relajación $\phi(t_a)$ para el PPIP (o) y de la función $\phi'(t_a)$ para los τ' indicados (en horas)

La contribución de la temperatura y de la estructura, δ_H , en este modelo se puede introducir considerando una ecuación fenomenológica propuesta por Petrie (Petrie, 1972; Marshall, y Petrie, 1975) en la cual τ presenta una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura, T , de la forma:

$$\tau = A \exp \left[\frac{\Delta h_{ap}}{R T} \right] \exp [- C \delta] \quad [57]$$

donde A es el factor preexponencial constante, Δh_{ap} es una energía de activación aparente y C es el parámetro que relaciona la dependencia de τ con la estructura.

9.2.1. CÁLCULO DE $\phi(t_a)$

La determinación de $\phi(t_a)$ a partir de los datos experimentales es posible ya que existe una relación empírica entre dicha función de relajación $\phi(t_a)$, la entalpía de relajación, ΔH , y la entalpía de relajación máxima, ΔH_∞ según la expresión (ver la figura 49) (Yoshida y Kobayashi, 1982; Cowie y Ferguson, 1986):

$$\phi(t_a) = \frac{H(T_a, t) - H_{eq}(T_a)}{H(T_a, t_0) - H_{eq}(T_a)} = 1 - \frac{\Delta H}{\Delta H_\infty} = \frac{\delta_H}{\Delta H_\infty} \quad [58]$$

donde δ_H viene dada por la ecuación [16].

DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE RELAJACIÓN MÁXIMA, ΔH_∞

La entalpía de relajación máxima se corresponde con la entalpía de relajación cuando la muestra, sometida a envejecimiento físico, es capaz de adquirir el valor de la entalpía de equilibrio a la temperatura T_a . Para T_a cercanas a T_g , es posible llegar al valor de la entalpía en el equilibrio dentro del tiempo de experimentación, t_a , por lo que el valor de ΔH_∞ se

puede obtener experimentalmente (Montserrat, 1994; Pérez et al., 1991; Bauwens-Crowet y Bauwens, 1986). Para T_a inferiores a T_g , se necesitan tiempos muy largos y a veces incluso de años para llegar a adquirir al valor de la entalpía en equilibrio.

De las figuras 54 a 56, en las que se representan los valores de ΔH para los distintos poliésteres a las distintas T_a en función del $\log t_a$ se puede observar que es posible la determinación experimental de la ΔH_∞ para el PPIP a 60 y 68°C, el PPTP a 80 y 86°C y para el PETP a 68°C. Para las demás T_a en dichos poliésteres y para el PDPT no es posible la determinación de dicha ΔH_∞ de forma experimental y se ha de proceder a su cálculo de una forma teórica.

Dos son los métodos más utilizados en la medida de la ΔH_∞ de forma teórica:

* Un primer método en el cual se calcula ΔH_∞ según la expresión (Petrie, 1972; Hay, 1992; Biddlestone et al., 1990):

$$\Delta H_\infty = \Delta C_p (T_g - T_a) \quad [59]$$

Este es un método aproximado ya que considera que ΔC_p es un valor constante, y como se ha comprobado experimentalmente ΔC_p disminuye al aumentar T_a (Hodge, 1987).

Los valores calculados a partir de la utilización de la ecuación [59] utilizando los valores de ΔC_p de la tabla 14 y los valores de T_g de la tabla 5 se dan en la tabla 6.

* Otro método utilizado consiste en la extrapolación lineal de la capacidad calorífica del líquido para temperatura inferiores a T_g según la ecuación:

$$\Delta H_\infty = \int_{T_a}^{T_0} (C_{p,1} - C_p) dT \quad [60]$$

en la cual $C_{p,1}$ es la capacidad calorífica del líquido que se considera que presenta una dependencia de tipo lineal con la temperatura, C_p es la capacidad calorífica de la muestra no envejecida, $t_a = 0$ y T_0 es una temperatura superior a T_g (Cowie y

Ferguson, 1989a, 1993; McGwan et al., 1992).

La aplicación de la ecuación [60] se ha realizado utilizando como temperatura T_0 para los diferentes poliésteres los siguientes valores: PPIP: 98°C; PPTP: 122°C; PETP: 98°C y PDPT: 50°C y evaluando dicha ecuación en 6 curvas diferentes. El valor promedio de ΔH_{∞} obtenido para los distintos poliésteres se da en la tabla 6.

En dicha tabla también se presentan los valores experimentales cuando ha sido posible su evaluación.

POLIESTER	T_a (°C)	ΔH_{∞} (J g ⁻¹) ec. [59]	ΔH_{∞} (J g ⁻¹) ec. [60]	ΔH_{∞} (J g ⁻¹) valores experimen.
PPIP	50	8,56	9,60	---
	60	5,39	5,65	3,30
	68	2,85	2,60	1,20
PPTP	68	8,15	8,30	---
	80	4,53	4,20	2,83
	86	2,75	2,30	1,20
PETP	50	10,5	8,30	---
	60	6,61	5,00	---
	68	3,50	2,60	2,20
PDPT	10	5,96	6,53	---
	16	3,57	4,00	---

Tabla 6. Valores de ΔH_{∞} para los distintos poliésteres por aplicación de la ecuación [59], [60] así como los valores experimentales.

Como se puede observar en la tabla 6, los valores obtenidos teóricamente, ya sea mediante la ecuación [59] o la ecuación [60] son mayores que los obtenidos experimentalmente; esta discrepancia ya se ha puesto de manifiesto en otros polímeros (Cowie y Ferguson, 1989a; Gomez Ribelles et al., 1990; Montserrat, 1994). Este hecho

pone de manifiesto que la extrapolación del comportamiento del líquido no sería correcta. Si se admite como válida la dependencia lineal de la capacidad calorífica del líquido con la temperatura, la disminución en el valor de ΔH_{∞} experimental respecto el valor teórico podría indicar que la curva de la entalpía del líquido a temperaturas inferiores a T_g seguiría un camino distinto del teórico. Esto se puede visualizar en la figura 67, en la que se ha representado una curva teórica de la entalpía frente a la temperatura. La línea continua se correspondería con la curva evaluada a partir de la relación lineal entre $C_{p,l}$ y la temperaturas extrapolada a temperatura inferiores a T_g y la curva en línea de trazos equivaldría a la curva correspondiente a la entalpía del líquido cuando esta presenta valores de $H_{eq}(T_a)$ experimentales menores que los teóricos.

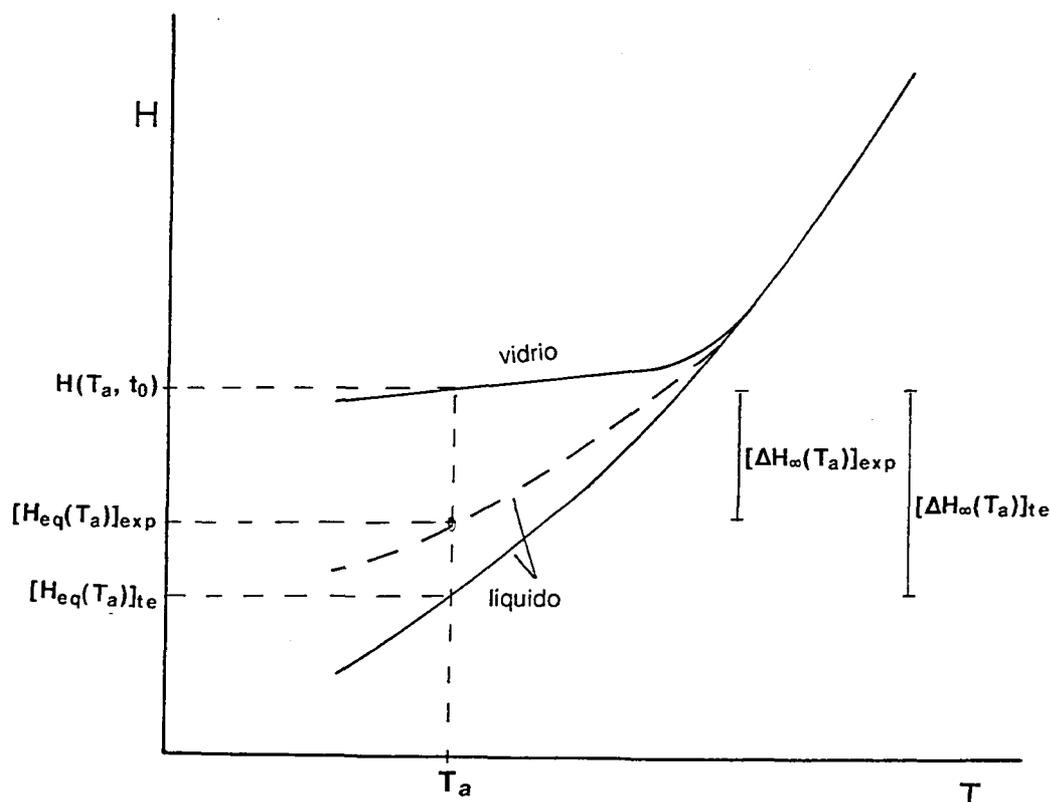


Figura 67. Esquema de la entalpía frente a la temperatura. Línea continua: por extrapolación lineal de $C_{p,l}$ para $T < T_g$. Línea de trazos: valores experimentales.

Si se considera que la curva de la entalpía en el líquido a temperaturas inferiores

a T_g sigue la línea de trazos, teniendo en cuenta que para el PPIP y el PPTP se dispone de dos valores experimentales del valor de ΔH_∞ , se ha calculado por extrapolación el valor de la $C_{p,1}$ para valores de la T inferiores a T_g y ésto a permitido recalcular el valor de ΔH_∞ para ambos poliésteres y para una $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$.

En el PETP y el PDPT, dado que no se disponen de los valores experimentales se han utilizado los valores calculados a partir de la ecuación [60].

Los valores escogidos de ΔH_∞ para el cálculo de la función $\phi(t_a)$ según la ecuación [58] se dan en la tabla 7.

POLIESTER	$T_a(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_\infty(\text{J g}^{-1})$
PPIP	50	5,67 (es)
	60	3,30 (ex)
	68	1,20 (ex)
PPTP	68	6,06 (es)
	80	2,83 (ex)
	86	1,20 (ex)
PETP	50	8,30 (te)
	60	5,00 (te)
	68	2,20 (ex)
PDPT	10	6,53 (te)
	16	4,00 (te)

Tabla 7. Valores de ΔH_∞ para los distintos poliésteres a las T_a indicadas (es: valor estimado, ex: valor experimental, te: valor por aplicación de la ecuación [60]).

Asumiendo una relación lineal de ΔH_∞ frente a la temperatura (Montserrat, 1994) si se representa ΔH_∞ frente a la temperatura, figura 68, se puede calcular el valor de la temperatura para la cual $\Delta H_\infty = 0$. Dichos valores se dan en la tabla 8, también se dan los

valores de la temperatura ficticia para cada poliéster, obtenida por interpolación de la velocidad de enfriamiento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en las gráficas de las figuras 80 a 83.

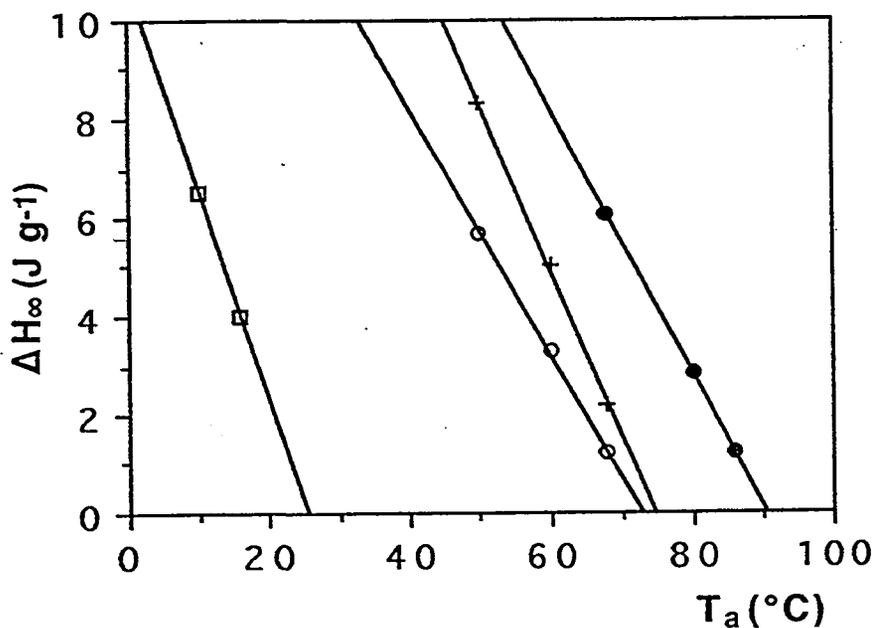


Figura 68. Representación de ΔH_{∞} frente a la temperatura para los distintos poliésteres: o PPIP, o PPTP, + PETP y □ PDPT.

POLIESTER	T_f (°C)	$T(\Delta H_{\infty}=0)$ (°C)
PPIP	74,3	73,0
PPTP	90,0	90,5
PETP	77,0	74,6
PDPT	28,0	25,5

Tabla 8. Valores de $T_{\Delta H_{\infty}=0}$ y de la T_f para los distintos poliésteres

En dicha tabla se puede observar que los valores de la temperatura T ($\Delta H_{\infty}=0$) para el PPIP y para el PPTP son prácticamente iguales al valor de T_f ; el PETP y el PDPT presentan mayores discrepancias entre los valores correspondientes de T_f y la T ($\Delta H_{\infty}=0$).

RESULTADOS DE $\phi(t_a)$ EXPERIMENTAL

A partir de los valores de ΔH_{∞} dados en la tabla 7 se ha calculado el valor de la función de relajación experimental $\phi(t_a)$ por aplicación de la ecuación [58] para cada poliéster y cada temperatura de envejecimiento. La representación de dichos valores frente al logaritmo del tiempo de envejecimiento se puede observar en las figuras 69 a 72.

Dado que la función $\phi(t_a)$ representa la fracción de entalpía que todavía no ha relajado, de las figuras se puede observar que para un mismo valor de $\Delta T = T_g - T_a$ de todos los poliésteres el PPIP y el PPTP son los que presentan unos valores de $\phi(t_a)$ menores.

De las figuras también es posible observar que la variación de la función de relajación con el $\log t_a$ no presenta una variación lineal como han sugerido algunos autores (Kemmish y Hay, 1985; Biddlestone et al., 1991; Hatakeyama et al., 1990). Si se considera un rango no muy amplio de t_a si que es posible la aproximación de una relación lineal entre $\phi(t_a)$ y $\log t_a$, pero si se tiene en cuenta tiempos cortos y tiempos muy largos la función $\phi(t_a)$ no es una función lineal con $\log t_a$.

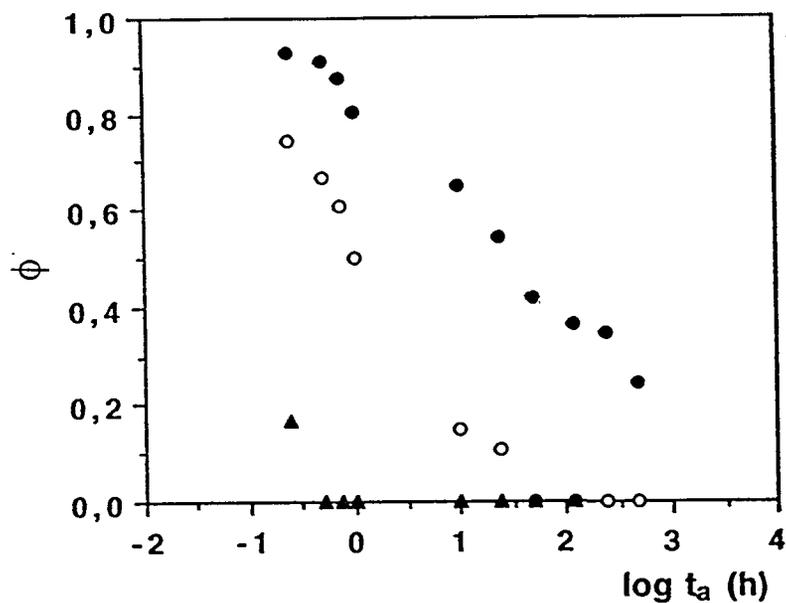


Figura 69. Representación de $\phi(t_a)$ frente a $\log t_a$ en h. para el PPIP y para las T_a : ● 50°C; ○ 60°C y ▲ 68°C

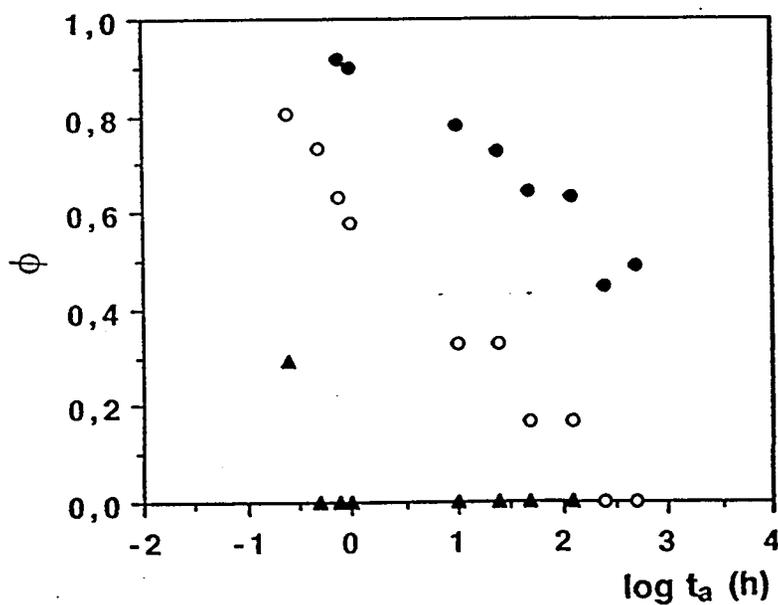


Figura 70. Representación de $\phi(t_a)$ frente a $\log t_a$ en h. para el PPTP y para las T_a : ● 68°C; ○ 80°C y ▲ 86°C

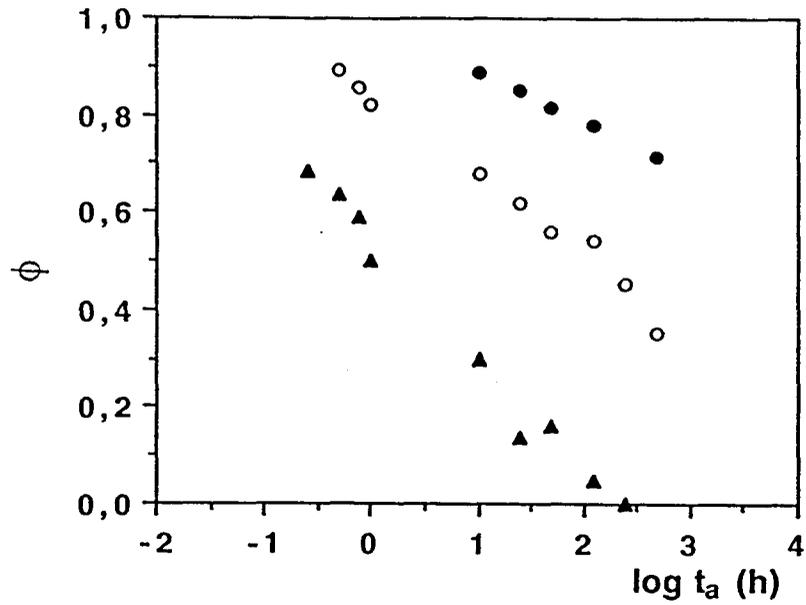


Figura 71. Representación de $\phi(t_a)$ frente a $\log t_a$ en h. para el PETP y para las T_a : ● 50°C; ○ 60°C y ▲ 68°C

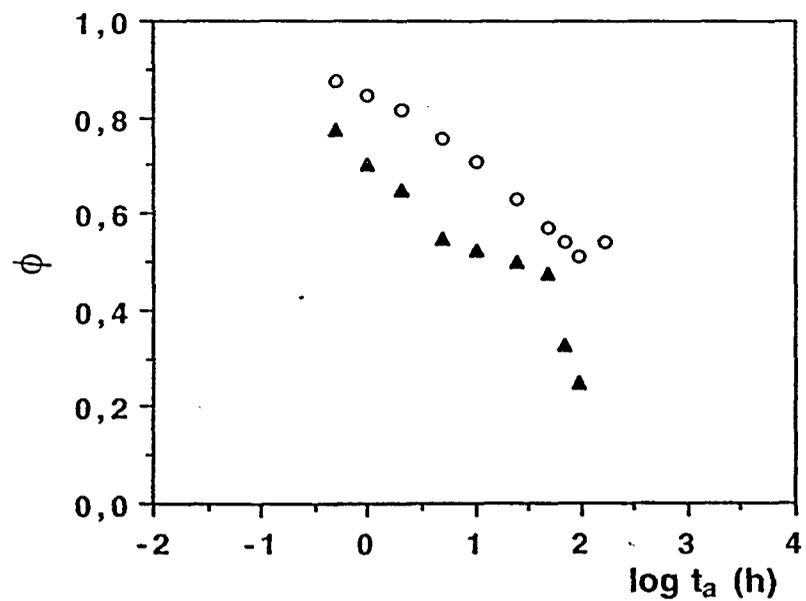


Figura 72. Representación de $\phi(t_a)$ frente a $\log t_a$ en h. para el PDPT y para las T_a : ○ 10°C y ▲ 16°C

9.2.2. CÁLCULO DE τ_{ef}

A partir de los valores calculados experimentalmente de la función de relajación $\phi(t_a)$, y por aplicación de la ecuación [56] que relaciona τ_{ef} con $\phi(t_a)$, es posible la obtención de los valores de los tiempos de relajación efectivos para cada poliéster y cada t_a . Dichos valores se han representado en escala logarítmica frente a la función de relajación $\phi(t_a)$ en las figuras 73 a 75 para los poliésteres y las T_a indicadas. Como puede observarse en dichas figuras, existe un aumento de τ_{ef} a medida que el sistema se acerca al equilibrio, o sea cuando disminuye $\phi(t_a)$, además de dicha representación se observa que existe una relación lineal entre el $\ln \tau_{ef}$ y la $\phi(t_a)$ (Gomez Ribelles et al., 1987):

$$\ln \tau_{ef} = \ln \tau_0 - m \phi(t_a) \quad [61]$$

los valores de la pendiente de dichas regresiones lineales, m , se dan en la tabla 9.

POLIESTER	m		
	$T_g - 27$ (°C)	$T_g - 15$ (°C)	$T_g - 9$ (°C)
PPIP	6,44	3,54	---
PPTP	8,78	6,03	---
PETP	16,96	9,64	6,14
PDPT	---	10,19	7,75

Tabla 9. Valores de m para los distintos poliésteres a las T_a indicadas.

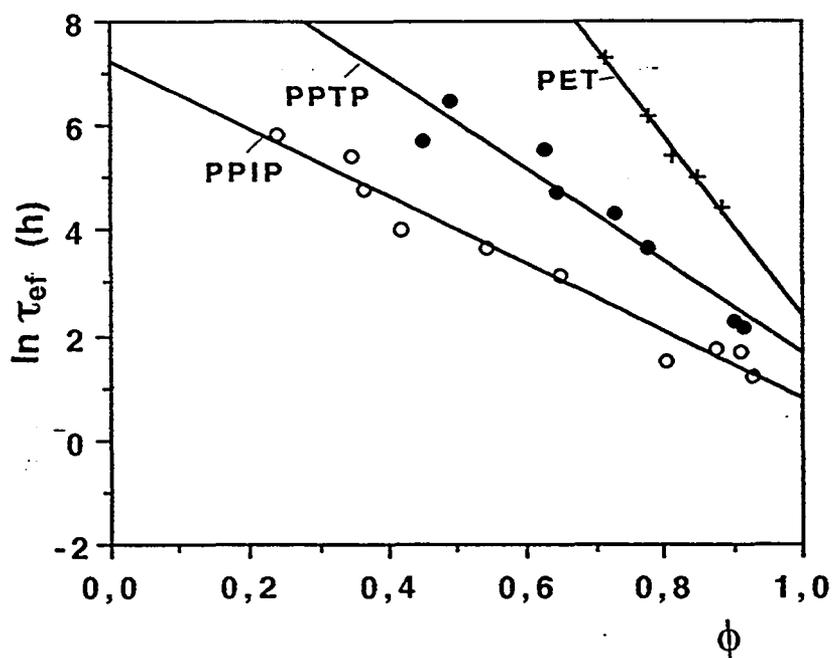


Figura 73. $\ln \tau_{ef}$ frente a $\phi(t_a)$ para $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$
 PPIP (o); PPTP (●) y PETP (+)

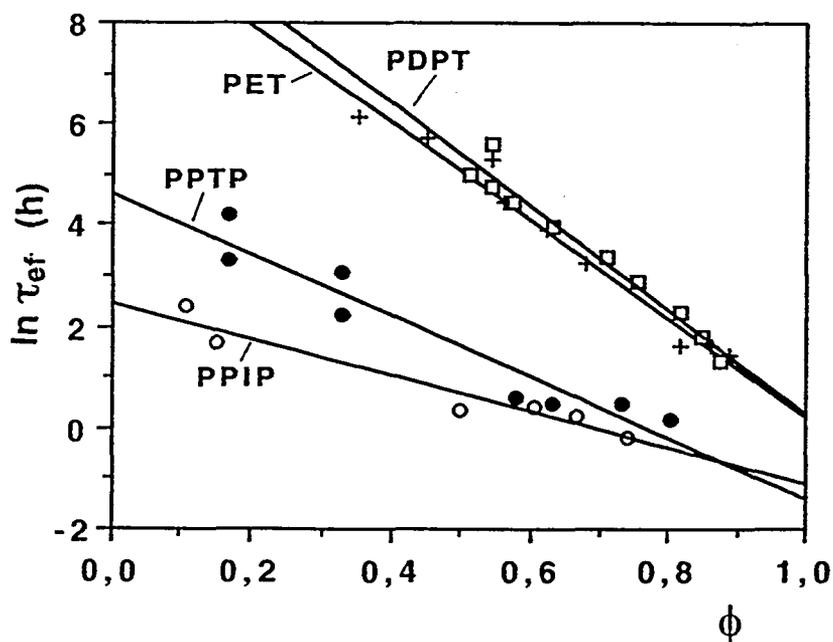


Figura 74. $\ln \tau_{ef}$ frente a $\phi(t_a)$ para $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$
 PPIP (o); PPTP (●); PETP (+) y PDPT (□)

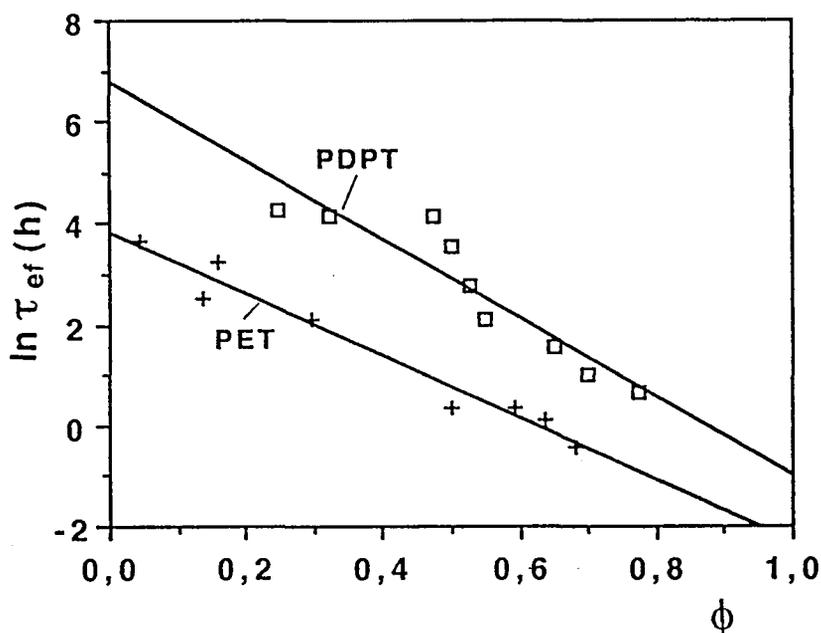


Figura 75. $\ln \tau_{ef}$ frente a $\phi(t_a)$ para $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$
 PETP (+) y PDPT (□)

De la tabla 9 y de las figuras 73 a 75 se puede observar:

* Para las tres temperaturas de envejecimiento referidas a T_g , los valores de m siempre aumentan en el mismo sentido: los valores menores de m se corresponden con el PPIP a continuación el PPTP seguido del PETP y por último del PDPT.

Si se considera dicha pendiente como una medida de la velocidad de aproximación del sistema al equilibrio, valores pequeños de dicha pendiente indicaran una mayor velocidad de la relajación estructural.

Otra forma de ver la velocidad con que se aproxima un sistema al equilibrio es la representación gráfica del $\ln(1/\tau_{ef})$ frente al exceso de entalpía, δ , (Ott, 1979); Yoshida y Kobayashi, 1982; Cowie y Ferguson, 1989^b; Montserrat, 1994)) figuras 76 a 78.

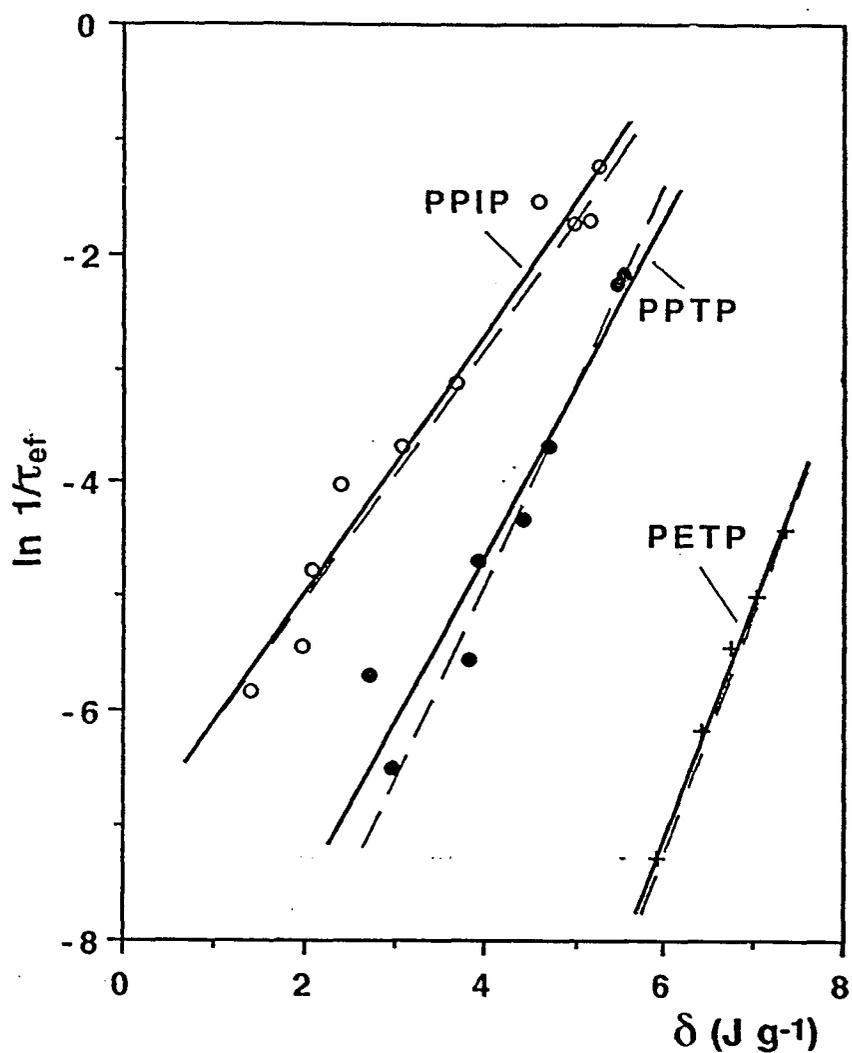


Figura 76. $\ln(1/\tau_{ef})$ frente a δ para $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$. PPIP (o); PPTP (●) y PETP (+)
Línea continua: regresión lineal de los valores experimentales. Línea discontinua: valores aplicando el modelo de un único τ .

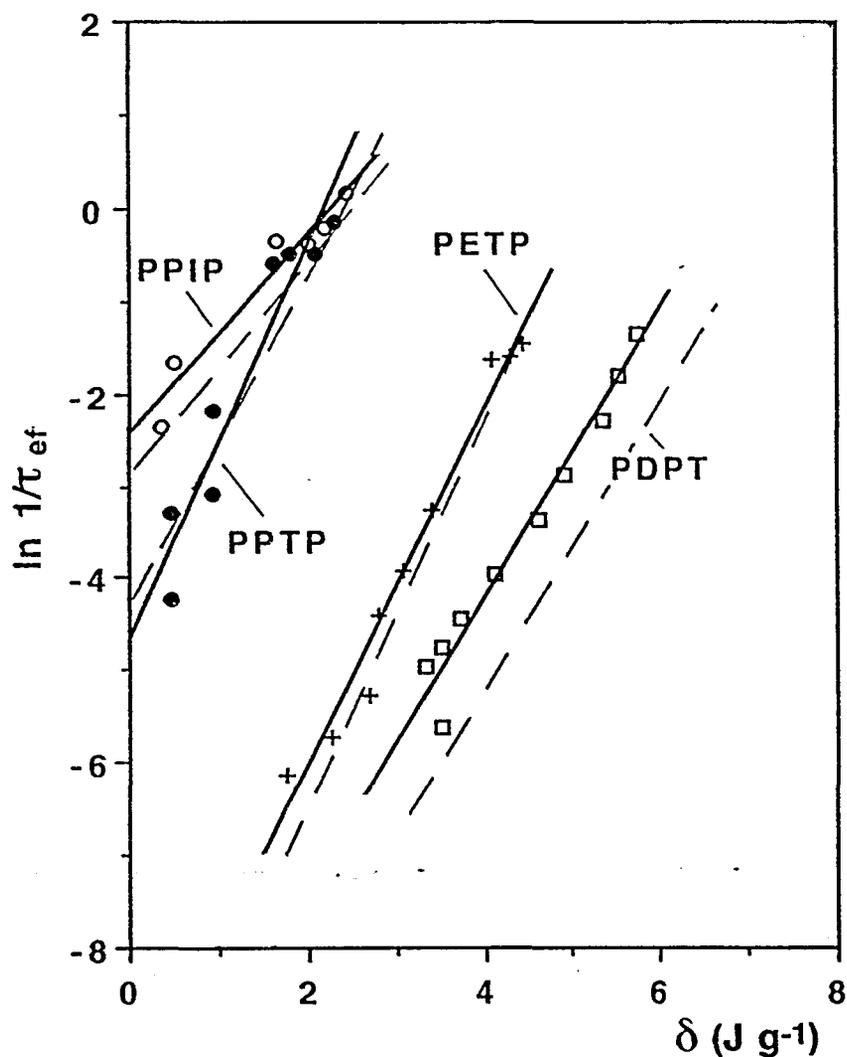


Figura 77. $\ln(1/\tau_{ef})$ frente a δ para $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$. PPIP (o); PPTP (●); PETP (+) y PDPT (□) Línea continua: regresión lineal de los valores experimentales. Línea discontinua: valores aplicando el modelo de un único τ .

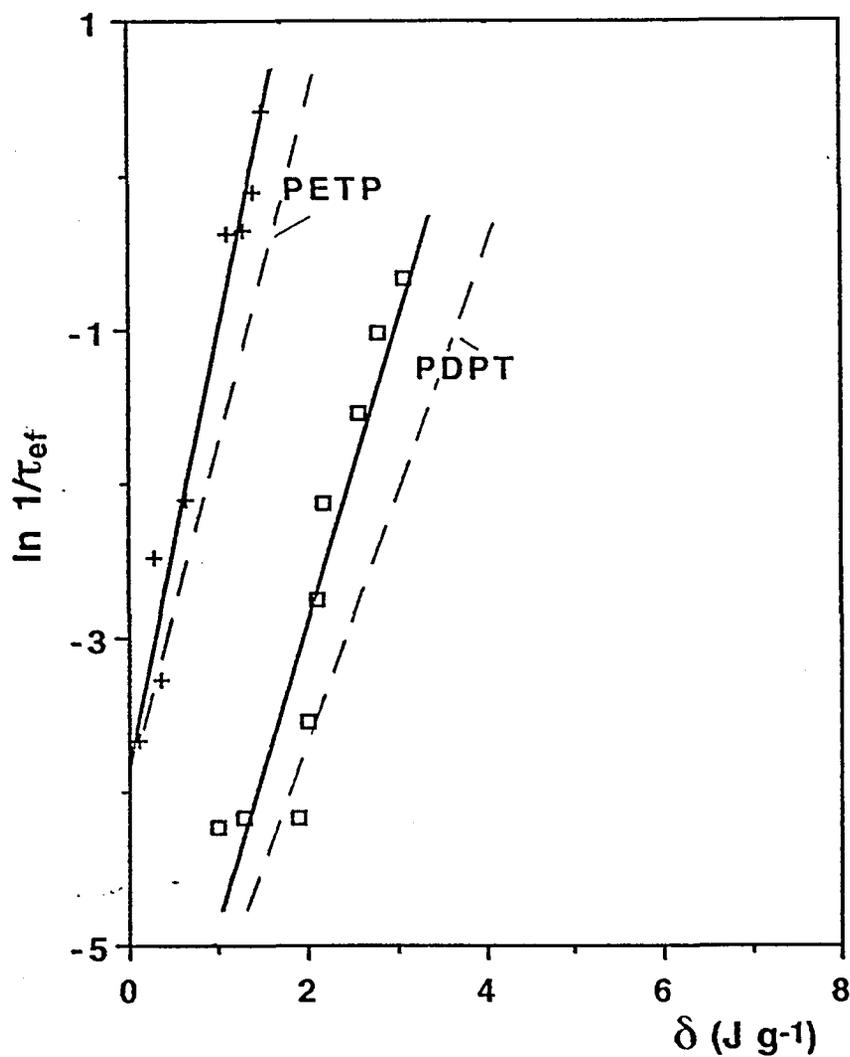


Figura 78. $\ln(1/\tau_{ef})$ frente a δ para $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$. PETP (+) y PDPT (\square).
Línea continua: regresión lineal de los valores experimentales.
Línea discontinua: valores aplicando el modelo de un único τ .

La velocidad de relajación de un sistema disminuye a medida que el sistema se aproxima al equilibrio, o sea a medida que δ disminuye. Como se puede observar de las figuras 76 a 78:

* Para un valor de δ , los valores de $\ln(1/\tau_{ef})$ decrecen en el siguiente orden: PPIP, PPTP, PETP y PDPT.

* Dado que la velocidad de relajación en el PPIP y el PPTP es superior a la del PETP, esto podría indicar que la presencia de un grupo metilo favorecería el proceso del envejecimiento físico. Un hecho similar ha sido encontrado por Hatakeyama et al., (Hatakeyama et al., 1990) al estudiar una serie de poliésteres con átomos de fósforo y azufre en la cadena principal. En dicho estudio se observa la disminución de la velocidad de relajación cuando se colocan grupos metilo en la cadena principal.

* Los τ_{ef} para el PPIP son menores que para el PPTP a $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$ aunque dicha diferencia disminuye al aumentar T_a . Parece pues que la sustitución del anillo benzénico en posición meta o para puede afectar al proceso del envejecimiento físico a bajas temperaturas.

* La comparación entre los τ_{ef} del PPTP y el PDPT nos llevan a la conclusión de que el PDPT presenta una velocidad de relajación menor que el PPTP, este hecho parece sorprendente dado que el PDPT es el poliéster que presenta un valor de T_g más bajo, lo cual indicaría una mayor movilidad de sus cadenas, que estaría de acuerdo con el hecho de que la cadena alifática en este poliéster es más larga que en los demás poliésteres estudiados. Este punto será discutido y analizado posteriormente.

9.2.3. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS: Δh_{ap} , A y C

A partir de la ecuación [57], y por regresión lineal múltiple es posible la evaluación de los parámetros cinéticos ya que:

$$\ln \tau = \ln A + \frac{\Delta h_{ap}}{RT} - C \delta \quad [62]$$

La aplicación de la ecuación [62] para cada uno de los poliésteres a las correspondientes T_a da como resultado los valores de la tabla 10.

POLIESTER	Δh_{ap} (kJ mol ⁻¹)	ln A	C (J g ⁻¹)
PPIP	388 ± 16	- 137 ± 6	1,20 ± 0,06
PPTP	608 ± 46	- 203 ± 16	1,66 ± 0,17
PETP	817 ± 40	- 284 ± 14	23,13 ± 0,13
PDPT	567 ± 45	- 230 ± 19	1,68 ± 0,14

Tabla 10. Δh_{ap} , ln A y C para los diferentes poliésteres

De los resultados obtenidos se deduce que:

- * El valor de la energía de activación aparente para el PPIP es menor que para el PPTP y ésta menor que para el PETP. Estos resultados estarían de acuerdo con los valores de τ_{ef} obtenidos ya que una mayor velocidad en la relajación conllevaría un menor valor de la energía de activación.
- * La energía de activación en el PDPT es inferior a la que cabría esperar, ya que siendo el poliéster con unos τ_{ef} mayores cabría esperar que este poliéster presentase un valor de la Δh_{ap} superior a los demás poliésteres y por el contrario su valor se sitúa por debajo del PPTP.

* Por lo que se refiere al valor de la constante C , se observa que dicho valor aumenta desde el PPIP, PPTP y PETP de forma que parece que la dependencia de los tiempos de relajación con la estructura produce una disminución en la velocidad de la relajación estructural. El caso del PDPT parece presentar también un comportamiento anómalo dado que cabría esperar un valor de C superior.

La aplicación de estos parámetros permite recalcular $\ln(1/\tau_{ef})$, dichos valores se han representado en las figuras 76 a 78 por líneas de trazos; también se han representado las rectas correspondientes a las regresiones lineales de los valores experimentales, líneas continuas. Se puede observar que:

* Para $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$ existe una buena concordancia entre los valores experimentales y los valores teóricos para los tres poliésteres considerados.

* Para $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$ existe una buena concordancia entre los valores experimentales y los teóricos, tanto en el PPTP como en el PETP. En el PPIP existe una cierta discordancia debido probablemente a que para esta T_a y para t_a bajos, como ya se indicó anteriormente este poliéster ya adquiere las configuraciones del equilibrio.

El PDPT presenta también una fuerte discordancia entre los valores experimentales y los teóricos.

* Para $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$ tanto el PETP como el PDPT presentan discordancias entre los valores experimentales y los teóricos.

* La fuerte discrepancia que presenta el PDPT para ambas T_a entre los valores experimentales y teóricos pone de manifiesto que este poliéster no puede ser caracterizado por un modelo de un único tiempo de relajación debido a que como se verá más adelante este poliéster presenta una amplia distribución de tiempos de relajación.

9.3. APLICACIÓN DEL MODELO MULTIPARÁMETRO KAHR. EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

En el apartado 9.2. se ha estudiado en primera aproximación, la cinética del envejecimiento físico a partir de considerar un tiempo de relajación único para cada estado del vidrio.

Esta primera aproximación, útil para la interpretación del diferente comportamiento de los materiales utilizados, es demasiado simple para describir la relajación estructural ya que no se tiene en cuenta la distribución en los tiempos de relajación.

En este capítulo se calcula, a partir del modelo multiparámetro KAHR por el desplazamiento de picos, los parámetros cinéticos que caracterizan el envejecimiento físico considerando una distribución de tiempos de relajación: La energía de activación del proceso, Δh^* ; el factor preexponencial, $\ln A$; el parámetro de estructura o de no-linealidad, x , y el parámetro de no-exponencialidad, β .

Según el modelo KAHR que aquí se aplica, los parámetros x , θ (o Δh^*) y β , son propiedades estructurales del material y se consideran que son valores únicos e independientes de la historia térmica del material (ej: T_a).

9.3.1. ENERGÍA DE ACTIVACIÓN, Δh^*

Como se ha indicado en la introducción de este trabajo existe una dependencia entre la temperatura de transición vítrea, T_g , y la velocidad de enfriamiento y calentamiento, y esta dependencia puede dar así mismo información sobre la relación existente entre el tiempo de relajación, τ , y la temperatura.

Se ha estudiado la relación existente entre los tiempos de relajación y la temperatura a partir de la determinación de la T_g en las curvas de enfriamiento a distintas velocidades

(Ritland, 1954) y en las curvas de calentamiento, (Rasmussen y MacKenzie, 1971); aunque es en el trabajo de Moynihan et al. (Moynihan et al., 1974) el que estudia las condiciones bajo las cuales la dependencia de τ con la temperatura se puede determinar correctamente a partir de la dependencia de la T_g con la velocidad de enfriamiento o calentamiento. La relación a la que se llega es la siguiente:

$$\frac{d \ln |q|}{d T_g} \approx \frac{\Delta h^*}{R T_r^2} \quad [63]$$

donde q es la velocidad de enfriamiento o calentamiento, Δh^* es la energía de activación del proceso que aparece en las ecuaciones de Narayanaswamy, [37] y KAHR, [38] y T_r es una temperatura situada dentro de la zona de la transición. Si se relaciona T_r con T_g , la ecuación [63] se puede escribir:

$$\frac{d \ln |q|}{d \left(\frac{1}{T_g} \right)} \approx - \frac{\Delta h^*}{R} \quad [64]$$

Tanto las ecuaciones [63] como la [64] son válidas para valores de T_g medidos a partir de las curvas de enfriamiento de la capacidad calorífica cuando se empieza a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea; o a partir de las curvas de calentamiento de la capacidad calorífica que se obtienen por calentamiento del vidrio desde una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea, después que el material ha sido enfriado a través de la transición vítrea a una velocidad de enfriamiento, en valor absoluto, igual a la velocidad de calentamiento. Diferencias en el cálculo de la Δh^* se han encontrado según se use uno u otro método: en el PMMA el valor obtenido para distintas velocidades de enfriamiento (Hodge, 1987) difiere del encontrado para distintas velocidades de calentamiento (Tribone et al., 1986).

En un trabajo posterior Moynihan et al. (Moynihan et al., 1976^a), a partir del estudio de la dependencia entre la temperatura ficticia y la velocidad de enfriamiento, llega a una expresión que es prácticamente la misma que la [64] y en la cual se ha sustituido la T_g por la

temperatura ficticia T_f :

$$\frac{d \ln |q|}{d \left(\frac{1}{T_f} \right)} = - \frac{\Delta h^*}{R} \quad [65]$$

Esta expresión permite el cálculo de la energía de activación, Δh^* , del proceso de la relajación estructural a partir de la evaluación de la temperatura ficticia de las curvas de calentamiento de la capacidad calorífica a velocidad constante, después de enfriar a distintas velocidades de enfriamiento desde una temperatura superior a T_g .

La aplicación de esta ecuación conlleva el asumir que Δh^* es constante y que es la misma para cada uno de los tiempos de relajación; esto implica un comportamiento de tipo Arrhenius y que el espectro de distribución de los tiempos de relajación es independiente de la temperatura.

La expresión [65] permite obtener un valor de Δh^* dentro de un error del 2% que puede llegar hasta un 10% cuando x y β son muy pequeñas.

El cálculo de Δh^* a partir de la expresión [65] presenta una serie de ventajas (Moynihan et al., 1976^a; Hodge, 1987):

- * No es necesaria la calibración de temperatura al enfriar ya que T_f se determina por integración de la curva de calentamiento, por lo cual es suficiente conocer el valor de la velocidad de enfriamiento.
- * Solo se ha de calibrar la temperatura para la única velocidad de calentamiento que se utilice.
- * La integración de $C_p^N(T)$ (ecuación [15]) para obtener T_f elimina el efecto del gradiente de temperaturas en la muestra, "thermal lag" ya que éste solo afecta a la forma de C_p^N .
- * El rango de velocidades de enfriamiento es superior al del calentamiento ya que para el enfriamiento los límites de sensibilidad instrumental se producen para

velocidades de enfriamiento muy pequeñas.

9.3.1.1. CÁLCULO DE LA TEMPERATURA FICTICIA

La temperatura ficticia se puede calcular a partir de los ciclos de enfriamiento a distintas velocidades seguidos del calentamiento de la muestra a velocidad constante. La temperatura ficticia se calcula para las curvas de calentamiento ya que la medida de la capacidad calorífica para las curvas de calentamiento es mucho más precisa que en las curvas de enfriamiento.

El cálculo de la temperatura ficticia se ha realizado a partir de las consideraciones geométricas que se indican a continuación:

En la figura 79 a) se ha representado la variación de la entalpía, H , con la temperatura para el ciclo utilizado de enfriamiento y posterior calentamiento a velocidad constante, y en la figura 79 b) se ha representado la variación de la capacidad calorífica, C_p , con la temperatura para el mismo ciclo.

Según la definición dada para la temperatura ficticia en el apartado 3.4.3. de la parte I, de la figura 79 se observa que:

$$H(T_f) - H(T') = \int_{T'}^{T_f} C_{p,v} dT \quad [66]$$

$$H(T_0) - H(T_f) = \int_{T_f}^{T_0} C_{p,l} dT = \int_{T_f}^{T_0} (C_{p,v} + \Delta C_p) dT \quad [67]$$

donde $\Delta C_p = C_{p,l} - C_{p,v}$.

Sumando ambas expresiones

$$\begin{aligned}
 H(T_0) - H(T') &= \int_{T'}^{T_f} C_{p,v} dT + \int_{T_f}^{T_0} (C_{p,v} + \Delta C_p) dT = \\
 &= \int_{T'}^{T_0} C_{p,v} dT + \int_{T_f}^{T_0} \Delta C_p dT \quad [68]
 \end{aligned}$$

paralelamente

$$H(T_0) - H(T') = \int_{T'}^{T_0} C_p dT = \int_{T'}^{T_0} C_{p,v} dT + \int_{T'}^{T_0} (C_p - C_{p,v}) dT \quad [69]$$

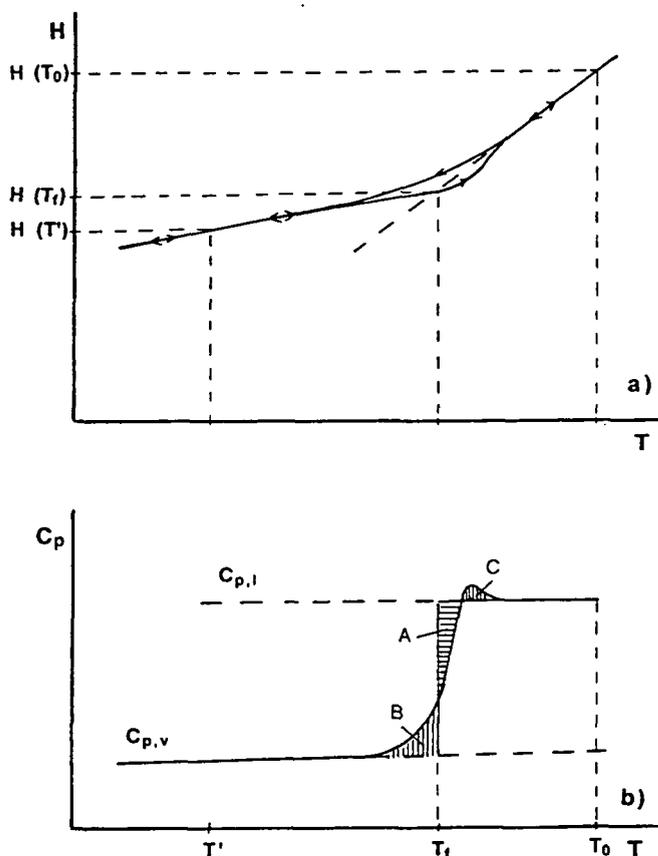


Figura 79. a) Representación de la entalpia y b) de la capacidad calorífica frente a la temperatura para un ciclo de enfriamiento y posterior calentamiento. El área rayada se corresponde con la igualdad [70]: áreas A = B + C.

siendo $\int_{T'}^{T_0} C_p dT$ el área comprendida bajo la curva DSC entre las temperatura T' y T_0 .

Si se igualan las ecuaciones [68] y [69] se llega a la expresión:

$$\int_{T_f}^{T_0} (C_{p,l} - C_{p,v}) dT = \int_{T'}^{T_0} (C_p - C_{p,v}) dT \quad [70]$$

A esta expresión también se puede llegar por integración de la ecuación [15] según proponen M. A. DeBolt et al. (DeBolt, et al., 1976):

$$\int_{T_0}^{T_f} (C_{p,l} - C_{p,v}) dT_f = \int_{T_0}^T (C_p - C_{p,v}) dT \quad [71]$$

siendo T_0 una temperatura superior a la T_g , y T' una temperatura inferior a T_g . C_p es la capacidad calorífica de la muestra a partir de las medidas de DSC y $C_{p,l}$ y $C_{p,v}$ son las capacidades caloríficas del líquido y del vidrio respectivamente.

La temperatura ficticia, T_f , será aquella temperatura para la cual se cumple la igualdad [70] o [71].

La expresión [70] nos permite el cálculo de T_f gráficamente a partir de la curva experimental de la capacidad calorífica C_p , y del conocimiento de las expresiones de $C_{p,v}$ y de $C_{p,l}$ en función de la temperatura.

En la figura 79 b) se puede apreciar a que equivalen cada uno de los miembros de la ecuación [70]; de la figura se puede observar que la temperatura ficticia será aquella temperatura para la que se cumpla la siguiente relación referente a las áreas indicadas: **área A = área B + área C.**

La aplicación de la ecuación [70] para las curvas DSC en los distintos poliésteres al ser sometidos a los ciclos intrínsecos de enfriamiento y calentamiento (figuras 62 a 65) nos han permitido el cálculo de la T_f para cada velocidad de enfriamiento y para cada poliéster.

En la tabla 11 se dan los valores de la T_f para cada poliéster y para cada velocidad de enfriamiento.

q_1 (°Cmin ⁻¹)	T_f (°C)			
	PIIP	PPTP	PETP	PDET
25	74,70	90,08	77,77	27,62
15	73,88	89,91	77,66	27,57
10	73,29	89,19	77,81	27,44
5	72,29	---	76,72	26,97
2,5	70,73	86,79	75,95	27,13
1	70,12	86,38	74,84	26,67
0,5	68,68	85,89	74,64	25,11

Tabla 11. Valores de la temperatura ficticia, T_f , para cada poliéster y cada velocidad de enfriamiento, q_1 , indicados.

9.3.1.2. EVALUACIÓN DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

A partir de los valores de la temperatura ficticia, Tabla 11, y de la ecuación [65] se ha procedido al cálculo de la energía de activación.

La representación de $\ln |q|$ frente a $1/T_f$ da un gráfico de tipo Arrhenius. Para los distintos poliésteres dichas representaciones se pueden observar en las figuras 80 a 83.

A partir de la pendiente de dichas gráficas y por aplicación de la ecuación [65] se ha calculado los valores de $\Delta h^*/R$ así como Δh^* para los distintos poliésteres. Dichos resultados se dan en la tabla 12.

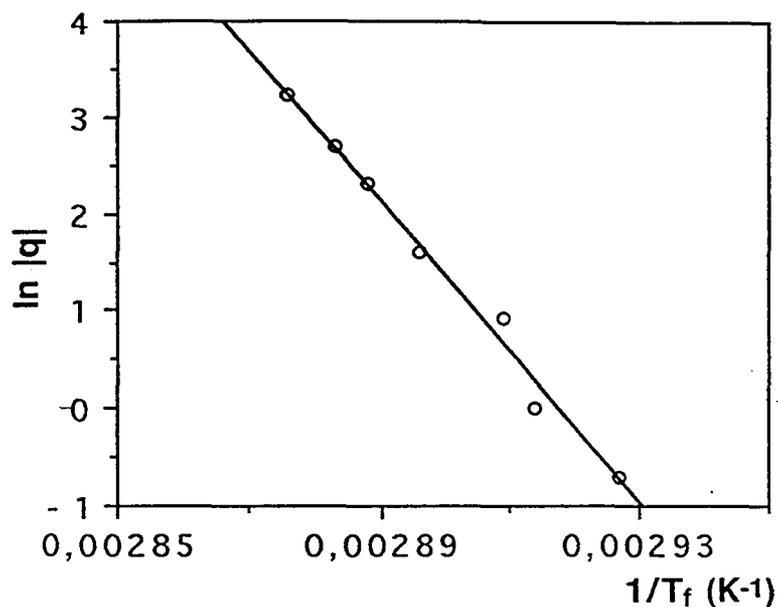


Figura 80. $\ln |q|$ frente a $1/T_f$ para el PPIP.
 q es la velocidad de enfriamiento en $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

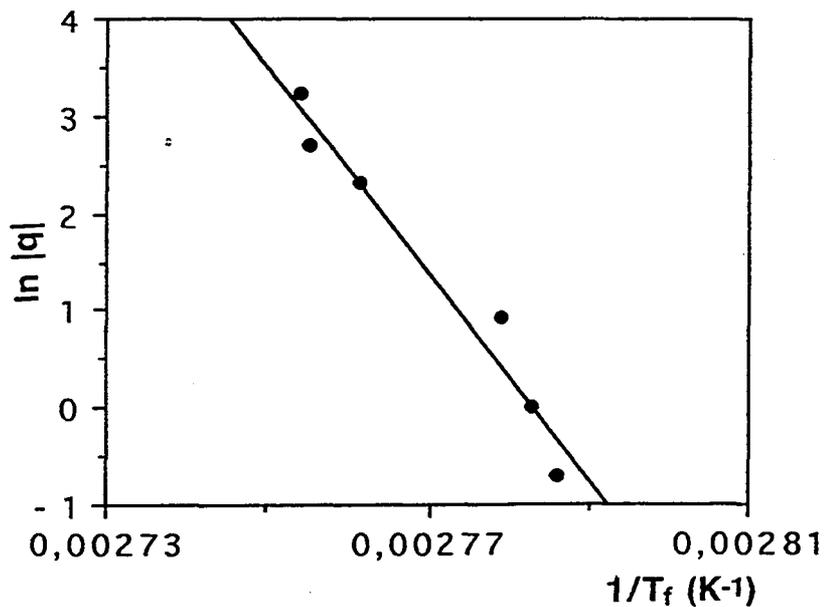


Figura 81. $\ln |q|$ frente a $1/T_f$ para el PPTP.
 q es la velocidad enfriamiento en $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

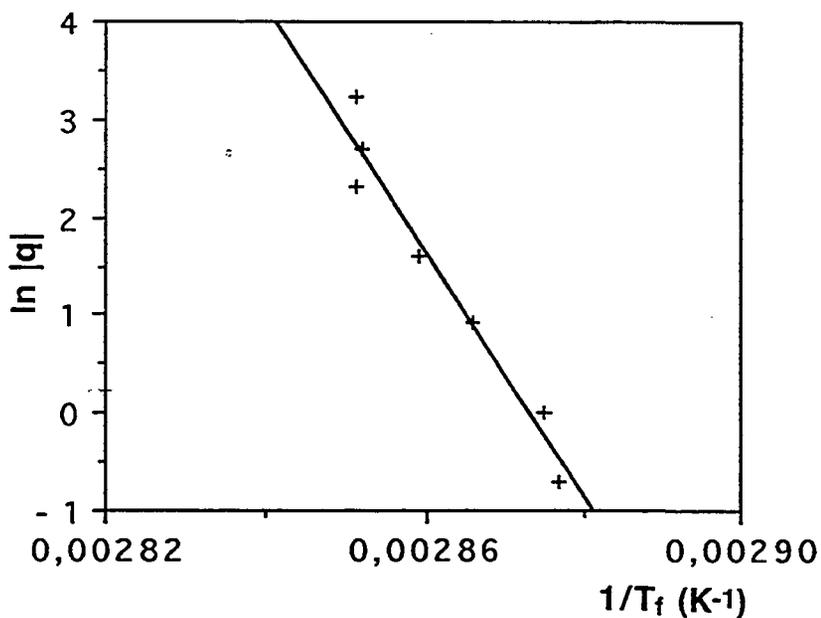


Figura 82. $\ln |q|$ frente a $1/T_f$ para el PETP. q es la velocidad de enfriamiento en $^{\circ}C \text{ min}^{-1}$.

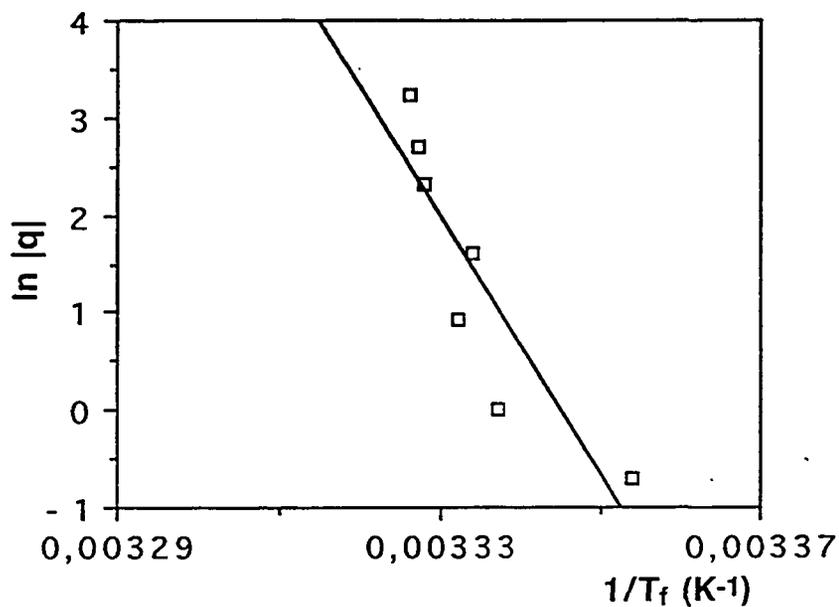


Figura 83. $\ln |q|$ frente a $1/T_f$ para el PDPT. q es la velocidad de enfriamiento en $^{\circ}C \text{ min}^{-1}$.

POLIESTER	$\Delta h^*/R$ (kK)	Δh^* (kJ mol ⁻¹)
PPIP	78	648 ± 32
PPTP	106	880 ± 87
PETP	126	1044 ± 98
PDPT	132	1097 ± 255

Tabla 12. Valores de la energía de activación para los distintos poliésteres

De los resultados obtenidos en la tabla 12 se observa:

- * El polímero con una menor energía de activación es el PPIP seguido del PPTP, el PETP y el PDPT que es el polímero que presenta mayor valor de la energía de activación.
- * El PDPT es el que presenta mayor desviación (variabilidad) en el valor de la energía de activación.
- * Los valores de la energía de activación obtenidos están de acuerdo con los valores de τ_{eff} obtenidos para cada poliéster: el poliéster que presenta una mayor velocidad de la relajación estructural, el PPIP, es el polímero con una menor energía de activación, a continuación y en el orden de disminución de la velocidad de la relajación estructural se produce un aumento del valor de la energía de activación.
- * Se ha de hacer notar que la energía de activación obtenida en el PDPT es un valor mucho más elevado que la energía de activación aparente obtenida con el modelo de un único parámetro (tabla 10).
- * En la siguiente tabla se dan algunos de los valores de la energía de activación obtenida para el PETP por distintos autores y distintas técnicas:

Δh^*	MÉTODO	REFERENCIA
670-870 kJ mol ⁻¹	M. dieléctricas	(1)
770-960 kJ mol ⁻¹	"	(1)
505 kJ mol ⁻¹	"	(2)
711 kJ mol ⁻¹	"	(3)
911 kJ mol ⁻¹	Ecuación WLF	(4)
769 kJ mol ⁻¹	M. mec, diel. y DSC	(5)
489 kJ mol ⁻¹	DSC	(6)
295 kJ mol ⁻¹	TSC	(7)
13-15 kcal mol ⁻¹	M. dieléctricas	(8)

(1) Kübsch y Hirschok, 1963.

(2) Ishida et al., 1962.

(3) Saito y Nakajima, 1959.

(4) Dobbert et al., 1984.

(5) Illers y Breuer, 1963.

(6) Chen et al., 1980.

(7) Belana et al., 1982.

(8) Tajima y Kobayashi, 1983.

9.3.2. FACTOR PREEXPONENCIAL

El factor preexponencial de la expresión de Narayanaswamy, ecuación [37], se puede calcular si se considera que el valor de τ de la ecuación [37] es aproximadamente de 100 s a la temperatura de transición vítrea, T_g ; si se tiene en cuenta que $T_f \approx T$ a la T_g , la ecuación [37] se transforma (Hodge, 1983):

$$\ln A = \ln (100) - \frac{\Delta h^*}{R T_g} \quad [72]$$

Los valores de $\ln A$ para los diferentes poliésteres se dan en la tabla 13.

POLIESTER	- ln A (s)
PIIP	218,3
PPTP	283,4
PETP	352,3
PDPT	445,1

Tabla 13. Valores de $\ln A$, ecuación [72], para los diferentes poliésteres

El factor preexponencial carece de significado físico, y se ha observado que presenta una relación con la energía de activación, Δh^* , de forma que un aumento de ésta implica un aumento de $\ln A$.

Se observa que los valores obtenidos de $\ln A$ según la ecuación [72] son mayores que los obtenidos mediante regresión lineal múltiple de la ecuación [62].