

**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.

9.3.3. PARÁMETRO DE ESTRUCTURA O DE NO-LINEALIDAD, x .

En este estudio se ha utilizado el modelo KAHR con la aplicación de método del desplazamiento de los picos.

Para la aplicación de este método es necesaria la utilización de los ciclos térmicos descritos en el apartado 3.2, y que se pueden visualizar en la figura 16 (Ramos et al., 1984).

En el modelo multiparámetro, el cual considera una distribución de tiempos de relajación, estos ciclos implican la utilización de 4 variables experimentales independientes: T_1 , q_1 , δ_2 y q_2 o bien, T_1 , q_1 , $\delta_H = \delta_1 - \delta_2$ y q_2 . Siendo T_1 la temperatura de envejecimiento, q_1 la velocidad de enfriamiento, q_2 la velocidad de calentamiento, $\delta_2 = H_2 - H_\infty$ y $\delta_H = H_1 - H_2$.

La evaluación del parámetro de estructura o de no-linealidad, x , se realiza por el estudio de la temperatura del pico principal, T_p , obtenido en el calentamiento tras haber sometido la muestra a envejecimiento a la temperatura T_1 , ya que: ∂T_p respecto de las variables antes mencionadas: ∂q_1 , ∂q_2 , $\partial \delta_2$ y ∂T_1 dependen críticamente del valor del parámetro x .

La utilización de este método requiere que los vidrios se encuentren bien estabilizados, y las condiciones para que se obtengan vidrios bien estabilizados es:

- * Temperaturas de envejecimiento no muy bajas.
- * Tiempos de envejecimiento altos.

En vez de la utilización de las variables antes mencionadas se utilizan las variables reducidas definidas de la siguiente forma:

$$\mathcal{D}_1 = \frac{\theta \delta_{H_1}}{\Delta C_p} \qquad \mathcal{D} = \frac{\theta \delta_H}{\Delta C_p} \qquad [73]$$

$$\mathcal{T} = \theta T \qquad Q = \frac{dT}{dt} = \theta q$$

La ventaja de utilizar variables reducidas radica en el hecho de que se eliminan las constantes ΔC_p y θ que pasan simplemente a convertirse en factores escalares de δ y T .

Para el ciclo propuesto con anterioridad las variables experimentales se transforman en las variables reducidas: Q_1 , \mathcal{T}_1 , \mathcal{D}_2 o $(\mathcal{D}_1 - \mathcal{D}_2)$ y Q_2 con $\mathcal{T}_0 \gg \mathcal{T}_g(Q_1)$; y \mathcal{T}_p es función de 4 variables experimentales independientes: $\mathcal{T}_p(\ln |Q_1|, \mathcal{T}_1, \mathcal{D}_2, \ln |Q_2|)$.

Diferenciando esta expresión:

$$d\mathcal{T}_p = \left(\frac{\partial \mathcal{T}_p}{\partial \ln |Q_1|} \right)_{\mathcal{T}_1, \mathcal{D}_2, Q_2} d \ln |Q_1| + \left(\frac{\partial \mathcal{T}_p}{\partial \mathcal{T}_1} \right)_{Q_1, \mathcal{D}_2, Q_2} d \mathcal{T}_1 + \left(\frac{\partial \mathcal{T}_p}{\partial \mathcal{D}_2} \right)_{Q_1, \mathcal{T}_1, Q_2} d \mathcal{D}_2 + \left(\frac{\partial \mathcal{T}_p}{\partial \ln Q_2} \right)_{\mathcal{T}_1, Q_1, \mathcal{D}_2} d \ln Q_2 \qquad [74]$$

y que se puede transformar en:

$$d\mathcal{T}_p = \hat{s}(\ln |Q_1|) d \ln |Q_1| + \hat{s}(\mathcal{T}_1) d \mathcal{T}_1 + \hat{s}(\mathcal{D}_2) d \mathcal{D}_2 + \hat{s}(\ln Q_2) \qquad [75]$$

o si se considera $\bar{\mathcal{D}} = \mathcal{D}_1 - \mathcal{D}_2$

$$d\mathcal{T}_p = \hat{s}(\ln |Q_1|) d \ln |Q_1| + \hat{s}(\mathcal{T}_1) d \mathcal{T}_1 + \hat{s}(\bar{\mathcal{D}}) d \bar{\mathcal{D}} + \hat{s}(\ln Q_2) \qquad [76]$$

La transformación de $\hat{s}(\mathcal{V})$, siendo \mathcal{V} cualquiera de las variables reducidas, en función de las variables experimentales se realiza a partir de las definiciones de las expresiones [73], por lo que se obtiene:

$$\hat{s}(Q_1) = \theta \left(\frac{\partial T_p}{\partial \ln |q_1|} \right)_{T_1, \delta_H, q} \quad [77]$$

$$\hat{s}(T_1) = \left(\frac{\partial T_p}{\partial T_1} \right)_{q_1, \delta_H, q_2} \quad [78]$$

$$\hat{s}(\mathcal{D}) = \Delta C_p \left(\frac{\partial T_p}{\partial \delta_H} \right)_{q_1, T_1, q_2} \quad [79]$$

$$\hat{s}(Q_2) = \theta \left(\frac{\partial T_p}{\partial \ln q_2} \right)_{q_1, T_1, \delta_H} \quad [80]$$

Para la evaluación de $\hat{s}(\nu)$ las demás variables han de ser constantes.

Teóricamente se ha visto que en condiciones límite estos valores $\hat{s}(\nu)$ dependen críticamente de x y además se encuentran relacionados por la expresión:

$$-\hat{s}(Q_1) = \hat{s}(Q_2) - 1 = \hat{s}(\mathcal{D}) = F(x) \quad [81]$$

Tal y como se puede observar en la figura 84, la función $F(x)$ se puede relacionar algebraicamente con x ya que el valor máximo límite para $F(x)$ se puede expresar como una función hiperbólica sencilla (Kovacs et al., 1979; Ramos et al., 1984)

$$\lim F(x) \quad f(x) = x^{-1} - 1 \quad [82]$$

La función $F(x)$ se ha visto que es independiente de la distribución de tiempos de relajación que se considere.

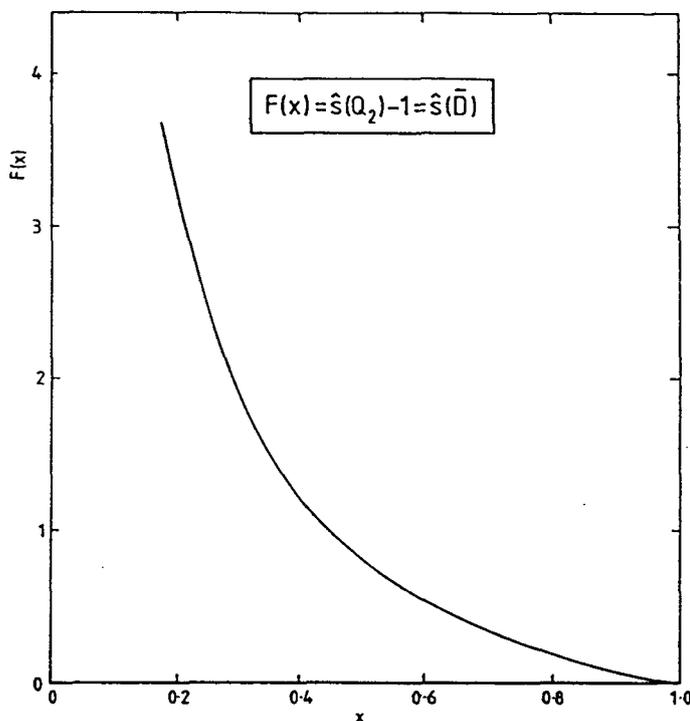


Figura 84. Representación de la función $F(x)$ calculada teóricamente en función de x

9.3.3.1. CÁLCULO DEL PÁRAMETRO x A PARTIR DE LAS MUESTRAS ENVEJECIDAS ISOTÉRMICAMENTE

El cálculo del parámetro x se ha realizado a partir de la evaluación de $\hat{s}(\bar{D})$ según la ecuación [79] en la que se requiere la evaluación de ΔC_p .

La determinación de ΔC_p se ha realizado a partir de las curvas de calentamiento obtenidas para los distintos poliésteres. El cálculo de ΔC_p se obtiene a partir de la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura ya que ΔC_p se puede expresar como:

$$\Delta C_p = |C_{p,l} - C_{p,v}|_{T_g} = \frac{1}{q \cdot m} |P_1 - P_2|_{T_g} \quad [83]$$

Tanto $C_{p,l}$, como $C_{p,v}$ presentan una dependencia lineal con la temperatura, así pues

según la expresión [83] la diferencia entre los valores extrapolados para ambas líneas a la temperatura T_g , permite el cálculo de ΔC_p .

En nuestro caso, dado que existe una relación entre la capacidad calorífica, C_p , y la potencia calorífica, P , la evaluación de ΔC_p se ha realizado a partir de la diferencia entre los valores de la potencia calorífica del líquido, P_l , y la potencia calorífica del vidrio, P_v , según la expresión [83]; en dicha ecuación q es la velocidad de calentamiento y m la masa de la muestra.

Los valores obtenidos de ΔC_p para los distintos poliésteres se dan en la tabla 14.

POLIESTER	ΔC_p (J g ⁻¹)
PIIP	0,317 ± 0,012
PPTP	0,302 ± 0,016
PETP	0,389 ± 0,007
PDPT	0,397 ± 0,023

Tabla 14. Valores de ΔC_p para los distintos poliésteres

De la tabla 14 se puede observar que:

- * Existe una disminución de ΔC_p en los poliésteres con un grupo metilo, PIIP y PPTP, respecto al PETP que no tiene dicho grupo.
- * Un valor menor ha sido encontrado por Petrie (Petrie, 1976) en el PETP con un Mn similar: 0,355 J g⁻¹ K⁻¹.
- * El PDPT es el poliéster que presenta un mayor valor de ΔC_p , En estudios realizados en poli(éster itaconatos) y poli(difenil itaconatos) en los cuales se varia la longitud de la cadena lateral, se ha visto que un aumento de dicha cadena lateral comporta un aumento de ΔC_p (Cowie, Ferguson, 1985; Cowie, et al., 1987).

Como se ha descrito anteriormente se puede calcular s (\mathcal{D}) si se conoce el valor de

ΔC_p y la variación de la temperatura del pico principal con la variación de la entalpía de relajación, ecuación [79]. A partir del valor de $\hat{s}(\bar{D})$ según la ecuación [81] se obtiene el valor de $F(x)$ y el valor del parámetro x .

Los valores de $\hat{s}(\bar{D})$ y por tanto de x se han calculado:

* A partir del cociente entre la pendiente de la representación de la temperatura del pico principal T_p frente al $\log t_a$, figuras 57 a 60, y la pendiente de la representación de la entalpía de relajación ΔH frente a $\log t_a$, figuras 54 a 56.

En la tabla 15 se dan los valores de las correspondientes pendientes así como los valores de $\hat{s}(\bar{D})$ y x para los distintos poliésteres.

POLIESTER	$T_a(^{\circ}\text{C})$	$\frac{d T_p}{d \log t_a}$	$\frac{d \Delta H}{d \log t_a}$	$\hat{s}(\bar{D})$	x
PIIP	50	2,188	1,235	0,51	0,59
	60	1,634	1,133	0,46	0,62
PPTP	68	2,359	1,177	0,60	0,56
	80	1,453	0,716	0,61	0,57
PETP	50	1,440	0,835	0,69	0,54
	60	2,081	0,828	1,01	0,45
	68	1,229	0,523	0,90	0,46
PDPT	10	5,847	1,082	2,15	0,28
	16	5,306	0,776	2,71	0,24

Tabla 15. Valores de la pendiente de la temperatura del pico, T_p , y de la entalpía perdida, ΔH , frente a $\log t_a$; de $\hat{s}(\bar{D})$ y de x para los distintos poliésteres.

* Paralelamente también se ha calculado el valor de $\hat{s}(\bar{D})$ y de x a partir de la pendiente de la representación gráfica de la temperatura del pico principal, T_p , frente a

la entalpía de relajación, ΔH , figuras 85 a 88.

En la tabla 16 se dan los valores obtenidos para $\hat{s}(\bar{D})$ y x para los distintos poliésteres según los pendientes de las figuras 85 a 88.

POLIESTER	$T_a(^{\circ}\text{C})$	$\frac{d T_p}{d \Delta H}$	$\hat{s}(\bar{D})$	x
PIIP	50	1,726	0,55	0,60
	60	1,539	0,49	0,62
PPTP	68	1,804	0,54	0,59
	80	2,017	0,61	0,57
PETP	50	1,724	0,69	0,54
	60	2,509	0,99	0,45
	69	2,335	0,93	0,47
PDPT	10	4,047	1,61	0,33
	16	5,914	2,35	0,27

Tabla 16. Valores de la pendiente de la temperatura del pico, T_p , frente a la entalpía perdida, ΔH ; de $\hat{s}(\bar{D})$ y de x para los distintos poliésteres.

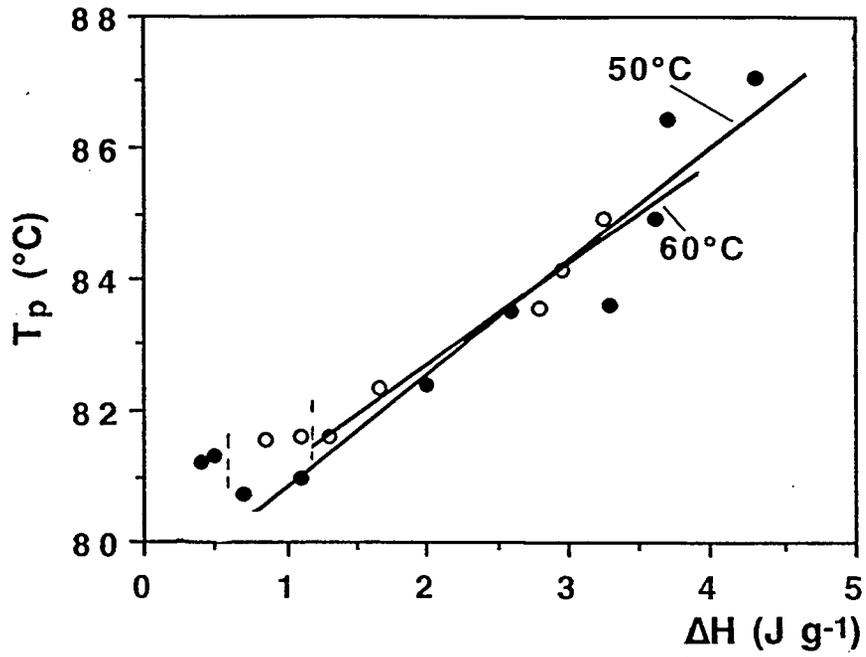


Figura 85. Representación de la temperatura del pico endotérmico, T_p , frente a la entalpía de relajación, ΔH , para el PPIP. (●) 50°C y (○) 60°C.

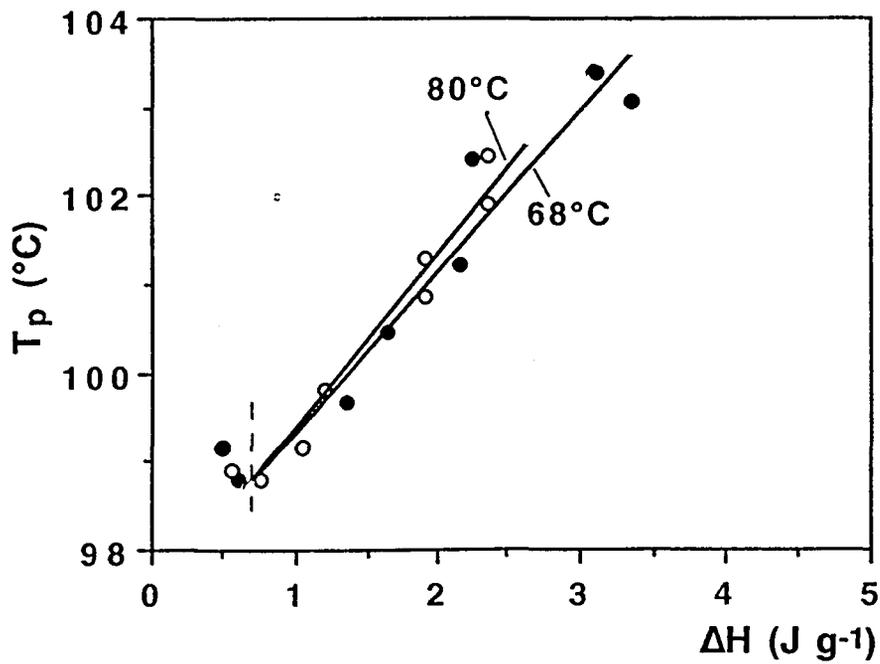


Figura 86. Representación de la temperatura del pico endotérmico, T_p , frente a la entalpía de relajación, ΔH , para el PPTP. (●) 68°C y (○) 80°C.

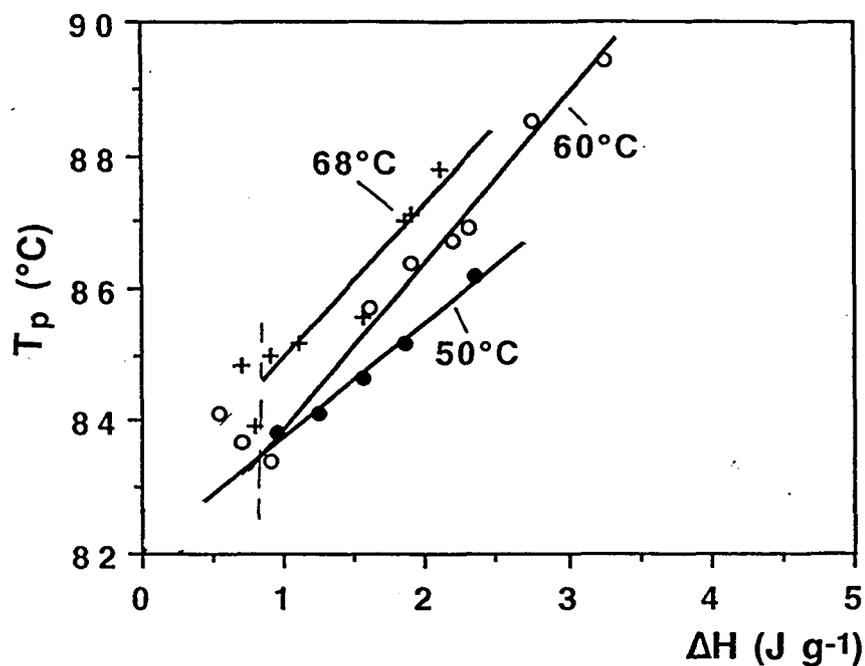


Figura 87. Representación de la temperatura del pico endotérmico, T_p , frente a la entalpía de relajación, ΔH , para el PETP. (●) 50°C, (○) 60°C y (+) 68°C.

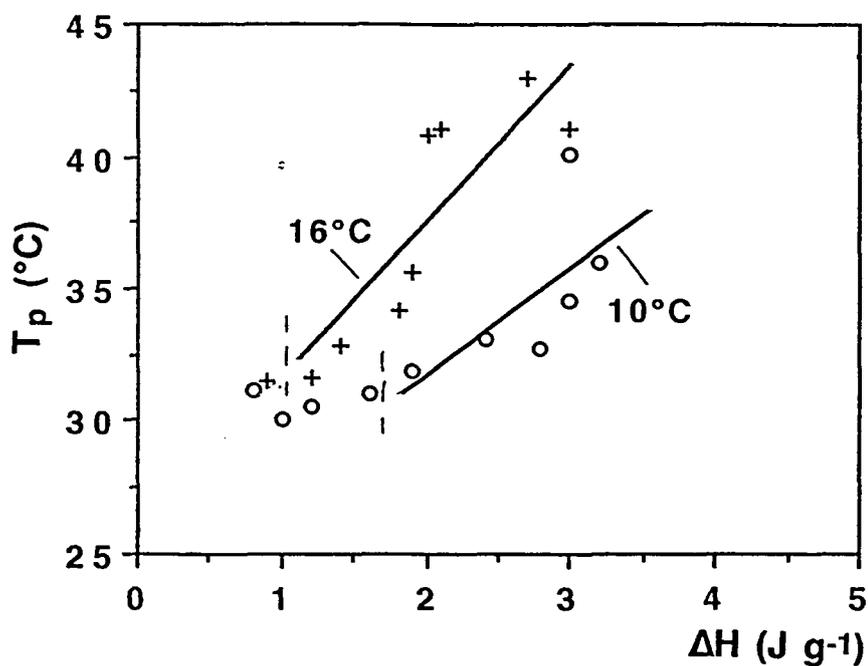


Figura 88. Representación de la temperatura del pico endotérmico, T_p , frente a la entalpía de relajación, ΔH , para el PDPT. (○) 10°C y (+) 16°C.

9.3.3.2. EVALUACIÓN DEL PARÁMETRO x A PARTIR DE LOS CICLOS INTRÍNSECOS A DISTINTAS VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO

Según la ecuación [81] es posible la evaluación de parámetro x si se conoce como varia la temperatura del pico principal, T_p , con $\ln q_1$, ecuación [77].

La variación de T_p con $\ln q_1$ se puede obtener a partir de los ciclos intrínsecos en los cuales la muestra es sometida a distintas velocidades de enfriamiento, q_1 , seguida de un calentamiento a velocidad constante, q_2 .

La representación de la temperatura del máximo del pico endotérmico, T_{max} , que aparece en las curvas de calentamiento de dichos ciclos, frente a $\ln |q_1|$ se puede observar en las figuras 89 a 91.

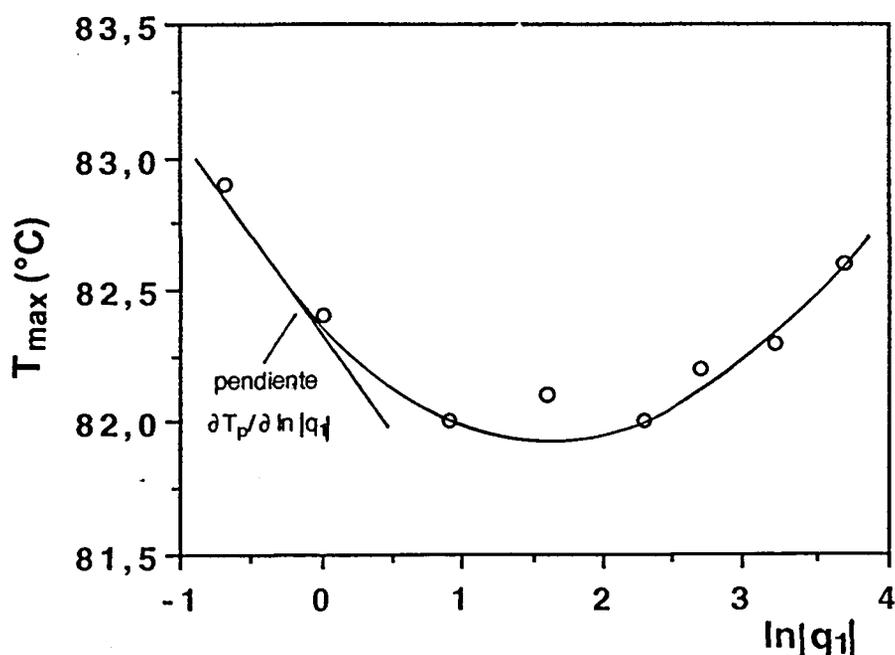


Figura 89. Representación de la temperatura del pico endotérmico, T_{max} , en función de la velocidad de enfriamiento, q_1 , para el PPIP.

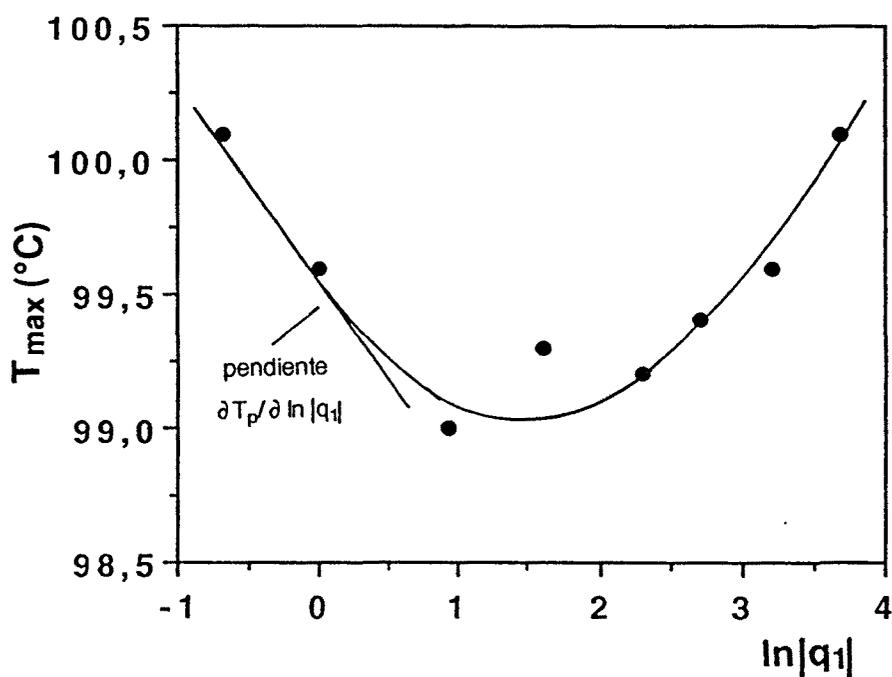


Figura 90. Representación de la temperatura del pico endotérmico, T_{\max} , en función de la velocidad de enfriamiento, q_1 , para el PPTP.

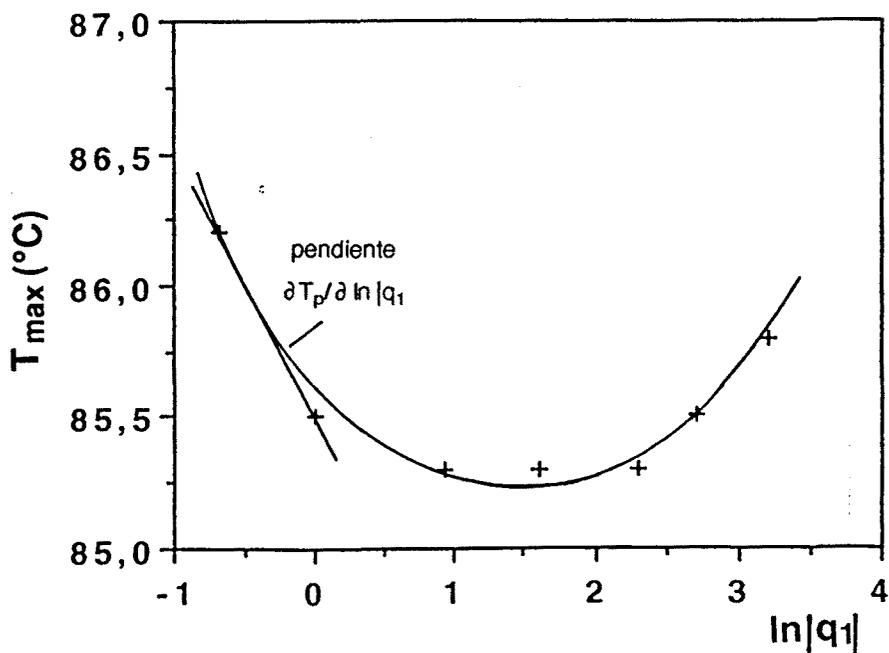


Figura 91. Representación de la temperatura del pico endotérmico, T_{\max} , en función de la velocidad de enfriamiento, q_1 , para el PETP.

Si se observan dichas gráficas, se advierte que para valores de q_1 altos el valor de T_{\max} es alto, que dicho valor disminuye a medida que disminuye q_1 pasando por un valor mínimo y a continuación, vuelve a aumentar.

Como ya se estudiará con más detalle en el apartado 9.3.4 el valor mínimo corresponde a la frontera que separa los picos principales, T_p , y que aparecen para valores de $q_1 \leq q_2$, de los picos superiores, T_u , y que aparecen para valores de $q_1 \geq q_2$. Para los poliésteres representados en las figuras 89 a 91 el valor mínimo se encuentra para una velocidad de enfriamiento de $\approx 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Para valores de $\ln q_1$ bajos, la temperatura corresponde a T_p , y para valores altos, la temperatura corresponde a T_u .

A partir de la pendiente de la recta que forma T_p con $\ln q_1$ y de la evaluación de θ a partir de la ecuación [39], es posible evaluar $\hat{s}(Q_1)$ (ecuación [77]) y a partir de la igualdad [81] evaluar x .

A partir de las figuras 89 a 91 se ha evaluado la pendiente correspondiente a la zona en que $q_1 < 5^\circ\text{Cmin}^{-1}$; a partir de dicho valor y del valor de θ se calcula el valor de x que se da en la tabla 17.

POLIESTER	$\frac{d T_p}{d \ln[q_1]}$	θ	$\hat{s}(Q_1)$	x
PPIP	- 0,722	0,637	0,459	0,64
PPTP	- 1,010	1,037	1,047	0,45
PETP	- 0,722	0,783	0,565	0,60

Tabla 17. Valores de la pendiente, $\partial T_p / \partial \ln |q_1|$, de θ , de $\hat{s}(Q_1)$ y del parámetro x para los distintos poliésteres.

Como se puede apreciar estos resultados, aunque ligeramente superiores, en el caso del PPIP y del PPTP concuerdan con los resultados obtenidos y que se dan en las tablas 15 y 16.

Se ha de hacer notar que este método es posible aplicarlo en el caso de polímeros que presenten un pico superior bien definido. En el PDPT no es posible la representación de la T_{\max} frente a $\ln q_1$ ya que dado que este polímero presenta un pico muy achatado es muy difícil la determinación de T_{\max} , ver figura 65.

De los distintos estudios realizados sobre el parámetro x , utilizando distintos métodos de cálculo se ha visto que en los materiales poliméricos dicho valor se encuentra entre 0.2 y 0.6 (Scherer, 1986). En nuestro estudio observamos que todos los polímeros se encuentran dentro de este intervalo.

El parámetro x relaciona la contribución de la temperatura y de la estructura sobre los tiempos de relajación; así cuanto mayor sea x , mayor será la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura. En un material con un valor de $x=1$, los tiempos de relajación que controlasen el proceso cinético de la relajación en dicho material presentarían únicamente una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura.

En los poliésteres estudiados observamos los siguientes hechos:

* De los polímeros estudiados, tanto el PPIP como el PPTP son los que presentan unos mayores valores del parámetro x ; siendo ligeramente superior en el PPIP ($x \approx 0.60$) respecto al PPTP ($x \approx 0.57$). Estos resultados indican una mayor dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura en el caso de estos poliésteres.

* El PETP presenta un valor del parámetro x a 50°C (≈ 0.54) distinto al valor que presenta para 60 y 68°C ($x \approx 0,46$). De acuerdo con el modelo KAHR, el valor de x es constante e independiente de la temperatura de envejecimiento lo cual estaría en contradicción con los resultados obtenidos. En el PETP la velocidad de relajación es menor que en el PPIP y el PPTP, así pues a $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$ son necesarios tiempos de envejecimiento mayores que los utilizados en este trabajo para la aplicación del

modelo.

En trabajos previos en el PETP Avramov et al. (Avramov et al.,1987, 1989) han utilizando un método fuertemente discutido (Hutchinson y Ruddy, 1989; Crichton y Moynihan, 1988^a) y han obtenido un valor de $x = 0.47$ para este polímero.

* El PDPT es el polímero que presenta un menor valor del parámetro $x \approx 0.3-0.26$. La variabilidad de los resultados obtenidos radica en el hecho de que en este polímero, y como se verá en el apartado siguiente, la amplitud de la distribución de tiempos de relajación es superior a los demás poliésteres. Para una determinada temperatura de envejecimiento, este poliéster presenta una variación de la temperatura del pico con el logaritmo del tiempo de envejecimiento, muy superior a la de los otros poliésteres.

9.3.4. EVALUACIÓN DEL PARÁMETRO DE NO-EXPONENCIALIDAD, β

Tal como se ha comentado en el apartado 3.2., cuando un material es sometido a los ciclos especificados en dicho apartado, se observa la aparición de tres picos, uno de los cuales es el denominado pico superior, T_u .

Este pico aparece en picos pobremente estabilizados a la temperatura T_1 y sobre todo cuando la velocidad de calentamiento, q_2 , es inferior a la velocidad de enfriamiento, q_1 . (Hutchinson y Ruddy, 1987. 1990).

La dependencia teórica de la temperatura del pico superior con las variables experimentales: T_1 , q_1 , q_2 y δ , para los ciclos antes mencionados ha sido descrita por Ramos y Hutchinson (Ramos et al., 1984; Hutchinson, 1987), para un número de diferentes distribuciones de tiempos de relajación: caja unidimensional, caja bidimensional, una distribución discreta y un espectro continuo de tiempos de relajación del tipo WW.

Si se consideran las variables reducidas definidas en el apartado 9.3.2. expresadas en las ecuaciones [73], la dependencia teórica de T_u sobre Q_1 , T_1 , \bar{D} y Q_2 , es:

$$d T_u = \left(\frac{\partial T_u}{\partial \ln |Q_1|} \right)_{T_1, \bar{D}, Q_2} d \ln |Q_1| + \left(\frac{\partial T_u}{\partial T_1} \right)_{Q_1, \bar{D}, Q_2} d T_1 + \left(\frac{\partial T_u}{\partial \bar{D}} \right)_{Q_1, T_1, Q_2} d \bar{D} + \left(\frac{\partial T_u}{\partial \ln Q_2} \right)_{Q_1, T_1, \bar{D}} d \ln Q_2 \quad [84]$$

que se puede simplificar según la forma:

$$d T_u = s_u(Q_1) d \ln |Q_1| + s_u(T_1) d T_1 + s_u(\bar{D}) d \bar{D} + s_u(Q_2) d \ln Q_2 \quad [85]$$

$s_u(\mathcal{V})$ representa la derivada parcial de T_u respecto a una cualquiera de las variables reducidas mientras las demás variables permanecen constantes.

El estudio teórico de la dependencia de la temperatura del pico superior con las variables experimentales lleva a las siguientes conclusiones:

$$s_u(Q_1) + s_u(Q_2) \approx 1 \quad \text{para } \bar{D} \text{ y } T_1 \text{ cnt. i } s_u(\bar{D}) = s_u(T_1) = 0 \quad [86]$$

La ecuación [86] indica que este pico permanece invariable al variar T_1 y D .

Otros aspectos importantes a destacar respecto a las derivadas parciales $s_u(\varphi)$ son:

- * El valor de s_u es independiente del valor que presente el parámetro x .
- * Los valores de $s_u(Q_1)$ y $s_u(Q_2)$, son inferiores a los de "s" para un amplio rango del parámetro x ; así pues este pico es mucho menos sensible a las variables experimentales que el pico principal.
- * El pico superior, y concretamente $s_u(Q_1)$ depende del tipo de distribución de tiempos de relajación que se estime, variando según se considere una caja monodimensional o bidimensional, e incluso, si se considera un espectro de tiempos de relajación continuo del tipo WW, varia según el valor de β que se considere. Este es un hecho importante ya que la evaluación de este pico puede permitir la determinación del parámetro β .

Otro importante parámetro que permite el estudio del pico superior es la altura del pico normalizada, $C_{p,u}^N$, que se puede expresar como:

$$C_{p,u}^N = \frac{C_{p,u} - C_{p,v}}{C_{p,l} - C_{p,v}} \quad [87]$$

donde $C_{p,u}$ es el valor de la capacidad calorífica a la temperatura T_u y $C_{p,l}$ y $C_{p,v}$ son las capacidades caloríficas del líquido y del vidrio a la misma temperatura T_u .

La dependencia que existe entre $C_{p,u}^N$ y las variables experimentales reducidas: Q_1 , T_1 , \bar{D} y Q_2 , analizada para varias distribuciones de los tiempos de relajación permite llegar a las siguientes conclusiones:

- * $C_{p,u}^N$ es independiente de \bar{D} y T_1 .
- * $C_{p,u}^N$ depende tanto de la velocidad de enfriamiento como de la velocidad de

calentamiento, y más concretamente de la relación que existe entre ambas:

$$R = \frac{q_1}{q_2}$$

siendo q_1 y q_2 las velocidades de enfriamiento y calentamiento respectivamente.

A partir del estudio teórico de la relación existente entre $C_{p,u}^N$, R y el parámetro x (Hutchinson, 1990) se observa que $C_{p,u}^N$ decrece al aumentar R y al mismo tiempo se hace menos dependiente del valor del parámetro x . La mayor dependencia entre $C_{p,u}^N$ y x es para valores de $R \leq 1$ y la menor dependencia entre $C_{p,u}^N$ y x es para valores de $R \geq 1$ (ver figuras 93 a 96)

* $C_{p,u}^N$ presenta diferencias significativas si se consideran diferentes distribuciones de tiempos de relajación de forma que en general la altura del pico superior aumenta al disminuir la amplitud de la distribución de los tiempos de relajación.

El cálculo del parámetro β se ha efectuado a partir de las curvas de calentamiento y enfriamiento para distintas velocidades de enfriamiento, (figuras 62 a 65).

Para cada velocidad de enfriamiento se ha calculado el valor de $C_{p,u}^N$ según la figura 92 donde:

$$C_{p,u}^N = \frac{a + b}{b}$$

Los valores de $C_{p,u}^N$ para los distintos poliésteres se dan en la tabla 18.

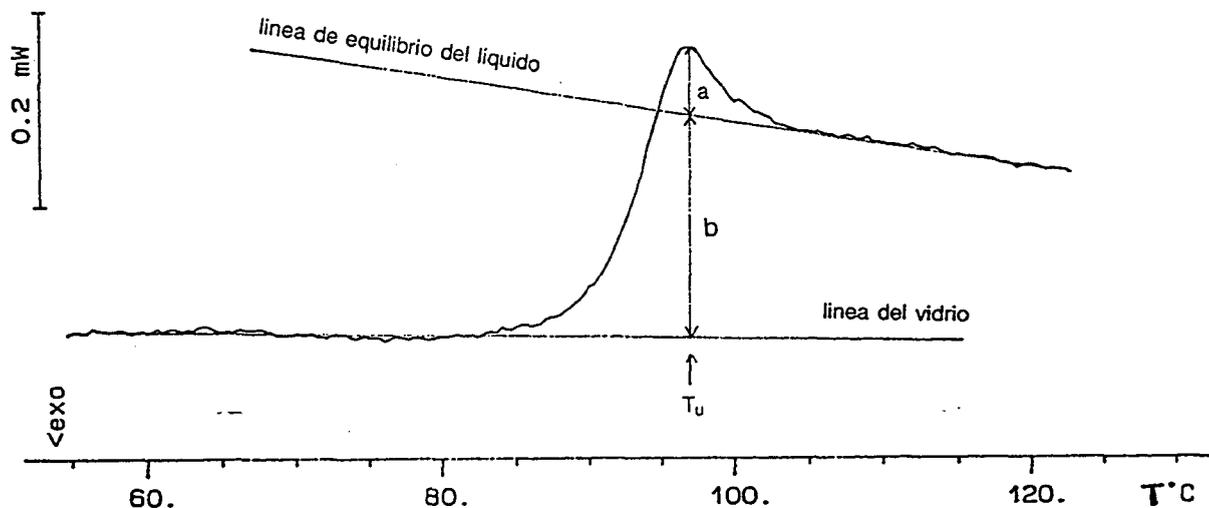


Figura 92. Variación de la potencia en función de la temperatura en el PPTP para un calentamiento a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ tras un enfriamiento a $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 125°C hasta 20°C . T_u es la temperatura correspondiente al máximo del pico.

$\frac{q_1}{q_2}$	$C_{p,u}^N$			
	PPIP	PPTP	PETP	PDPT
0,05	2,76	2,90	2,10	1,100
0,10	2,28	2,30	1,81	1,045
0,25	1,86	1,80	1,46	1,038
0,50	1,62	1,60	1,29	1,000
1,00	1,33	1,40	1,17	1,000
1,50	1,40	1,30	1,12	1,000
2,50	1,34	1,30	1,12	1,000
4,00	1,24	---	---	---

Tabla 18. Valores de la $C_{p,u}^N$ para los distintos poliésteres a las diferentes velocidades de enfriamiento.

A partir de la representación de $C_{p,u}^N$ frente a R de los valores teóricos considerando un espectro continuo de tiempos de relajación del tipo WW para distintos valores de β y x y de la comparación con los valores experimentales obtenidos para los distintos poliésteres, se puede estimar el parámetro β .

* En las figuras 93 y 94 se han representado los valores teóricos para dos distribuciones de WW , una en la que $\beta = 0.6$ y $x = 0.4, 0.6, 1$ y otra en la que $\beta = 0.456$ y $x = 0.4, 0.6$ y los valores obtenidos en dos de los poliésteres, el PPIP y el PPTP. Se observa que tanto para el PPIP, figura 93, como para el PPTP, figura 94 el valor de β es superior a 0.456 siendo en ambos casos del orden de 0.6.

* En la figura 95 se han representado los valores teóricos para dos distribuciones de WW , una en la que $\beta = 0.6$ y $x = 0.4, 0.6$ y otra en la que $\beta = 0.456$ y $x = 0.4, 0.6, 1$ y los valores experimentales en el PETP, observándose que el parámetro β para este polímero es del orden de 0.456.

* En la figura 96 se ha representado los valores teóricos para $\beta = 0.3$ y $x = 0.2, 0.3, 0.4$ y para $\beta = 0.2$ y $x = 0.2, 0.4$ y los valores experimentales obtenidos para el PDPT. Para este polímero el valor de β se encuentra por debajo de 0.3.

* De los resultados obtenidos se deduce que de los cuatro poliésteres estudiados tanto el PPIP como el PPTP presentan una distribución de tiempos de relajación más estrecha que en el PETP. El PDPT es el poliéster que presenta una mayor anchura de la distribución de tiempos de relajación.

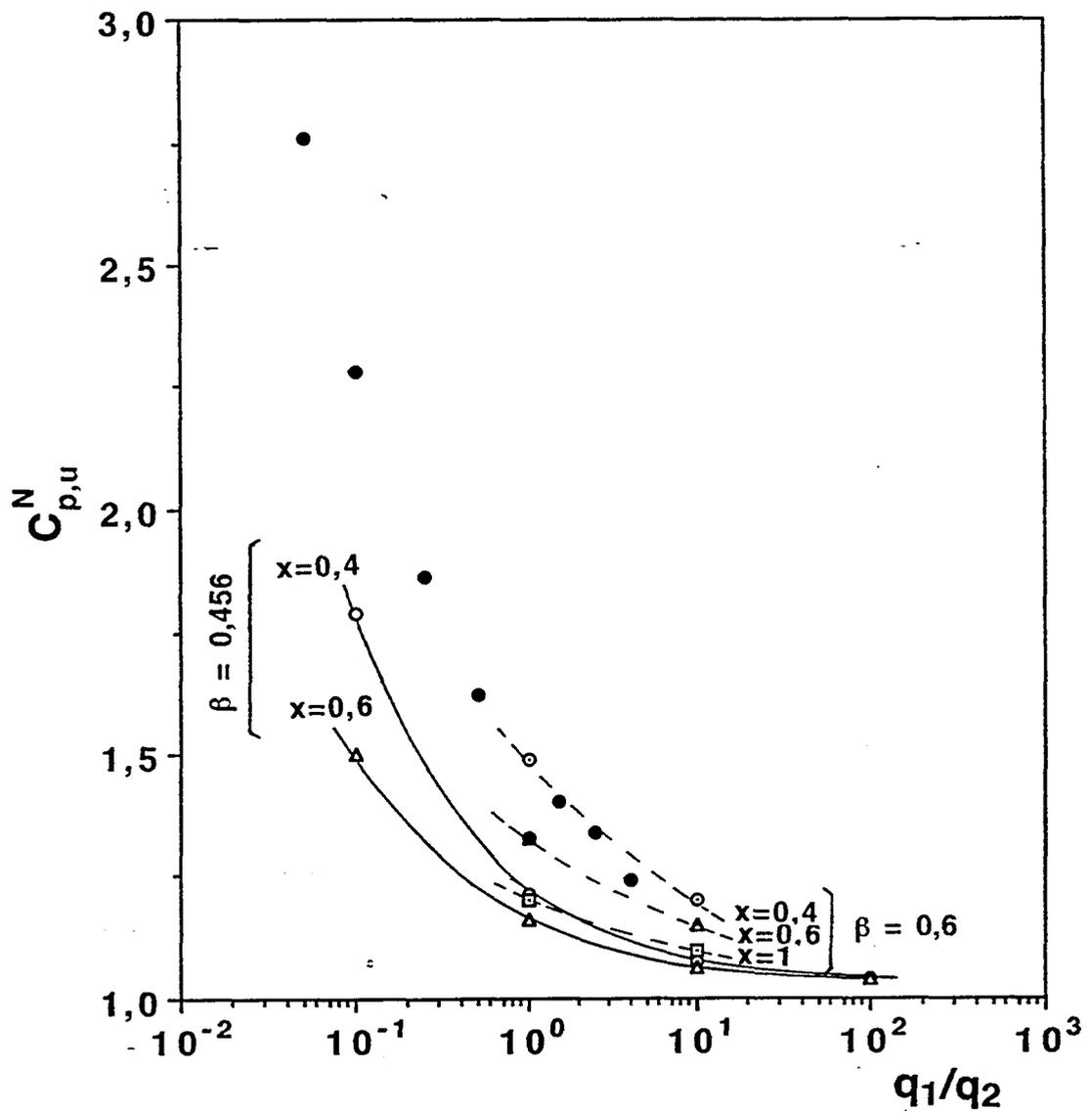


Figura 93. Valores de $C_{p,u}^N$ frente a R para el PPIP (●) y valores teóricos para los valores de x y β que se indican. Línea continua: $\beta = 0,456$, línea de trazos: $\beta = 0,6$.

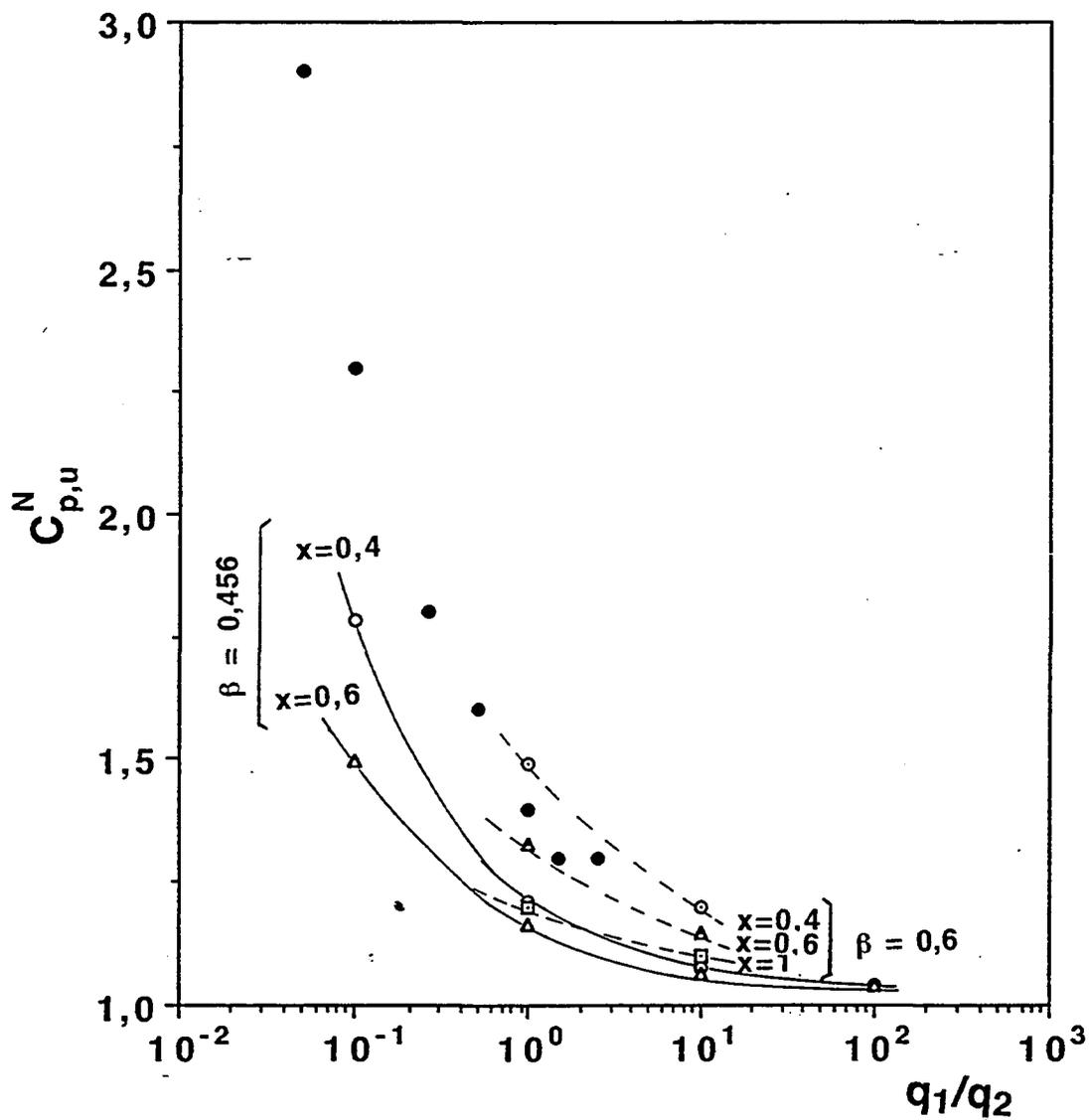


Figura 94. Valores de $C_{p,u}^N$ frente a R para el PPTP (●) y valores teóricos para los valores de x y β que se indican.

Línea continua: $\beta = 0,456$, línea de trazos: $\beta = 0,6$.

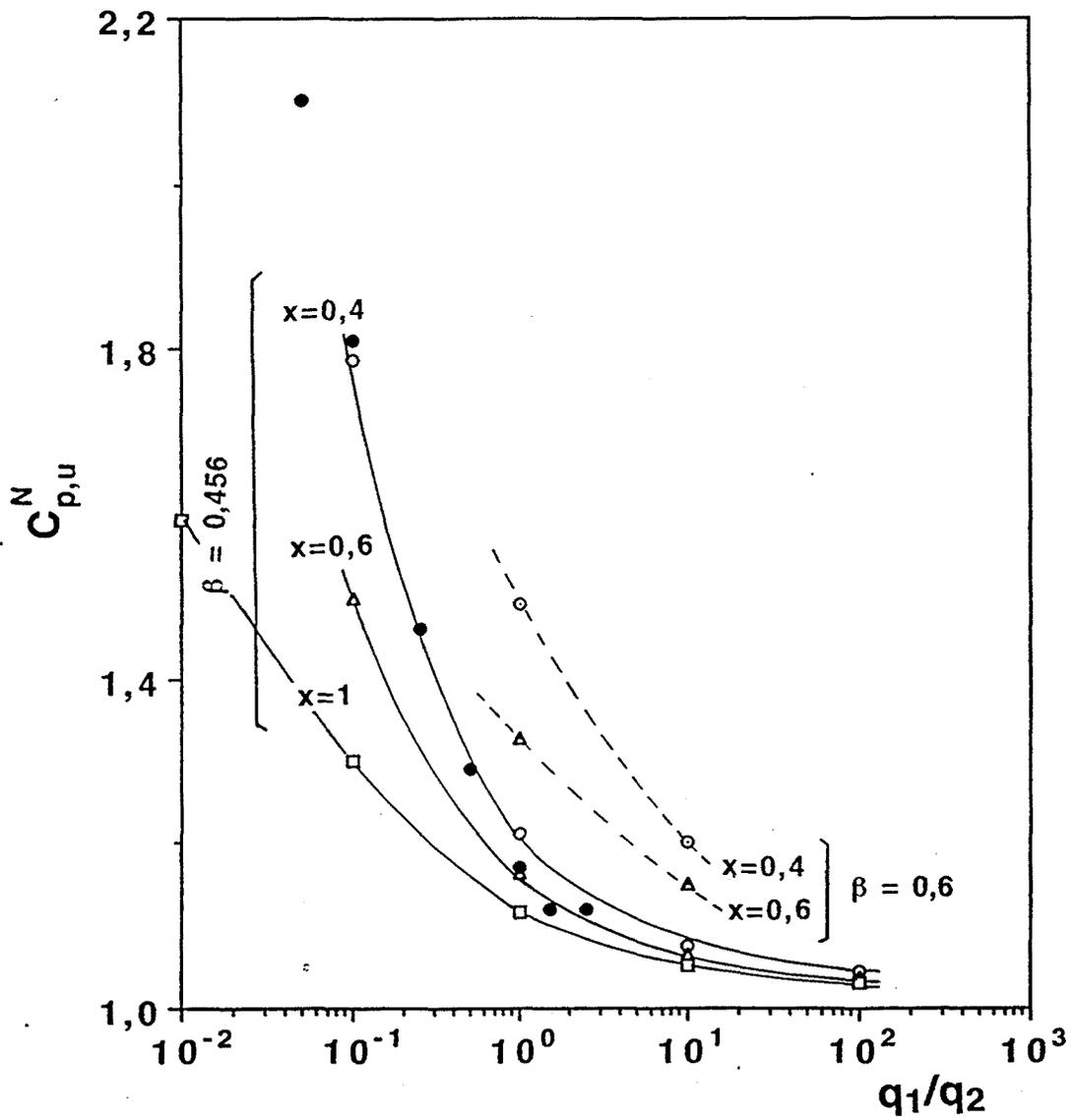


Figura 95. Valores de $C_{p,u}^N$ frente a R para el PETP (●) y valores teóricos para los valores de x y β que se indican.

Línea continua: $\beta = 0,456$, línea de trazos: $\beta = 0,6$.

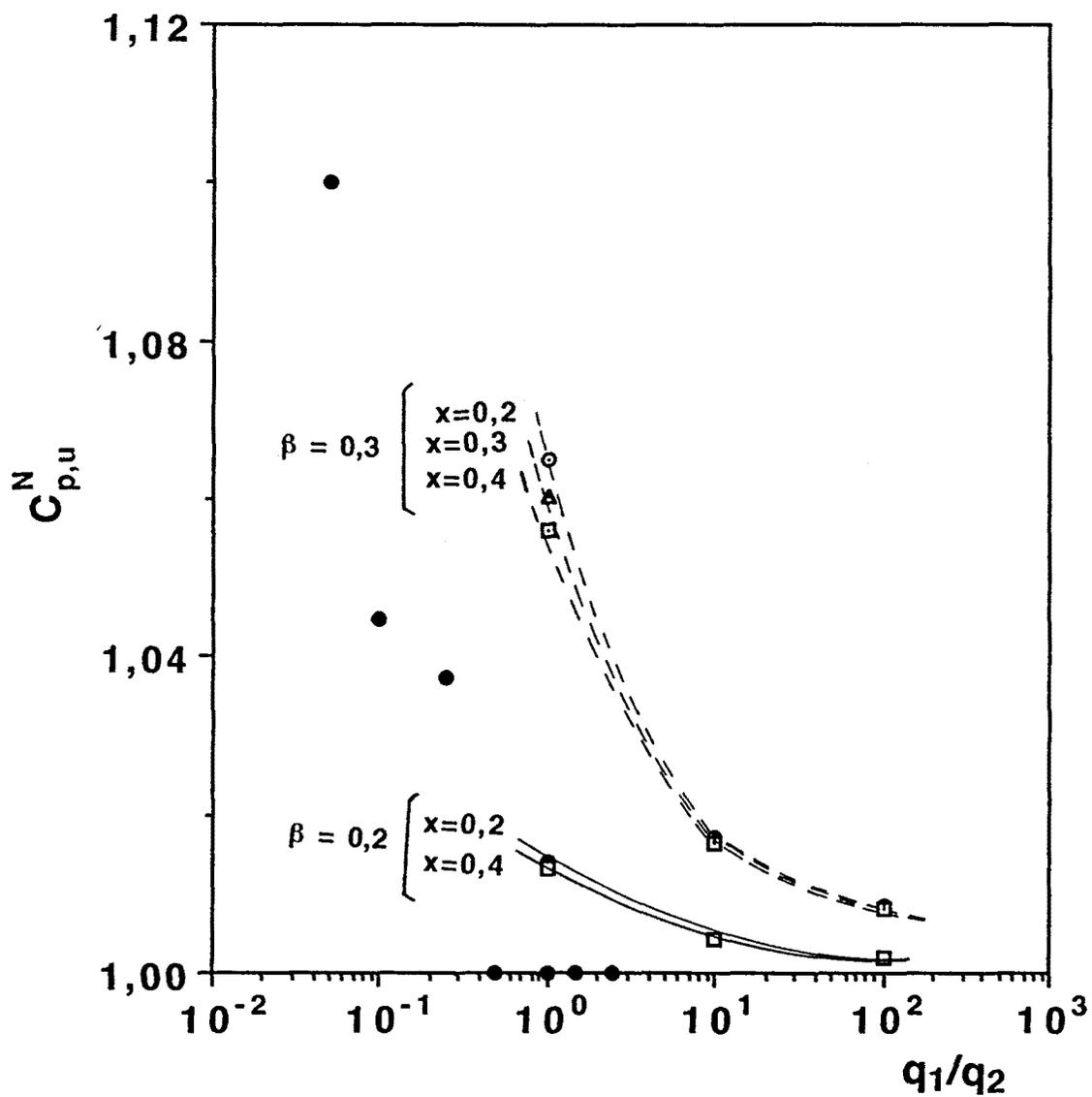


Figura 96. Valores de $C_{p,u}^N$ frente a R para el PDPT (o) y valores teóricos para los valores de x y β que se indican.
Línea continua: $\beta = 0,3$, línea de trazos: $\beta = 0,2$.

9.4. DISCUSIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS POLIÉSTERES AMORFOS

La aplicación del modelo multiparámetro ha llevado a la obtención de los parámetros cinéticos de los cuales se da un resumen en la tabla 19.

POLIÉSTER	- ln A (s)	$\Delta h^*/R$ (kK)	x	β
PPIP	218,3	78	0,61	$\approx 0,6$
PPTP	283,4	106	0,58	$\approx 0,6$
PETP	352,3	126	0,46	$\approx 0,456$
PDPT	445,1	132	0,27-0,33	$\ll 0,3$

Tabla 19. Parámetros cinéticos obtenidos para los distintos poliésteres. Δh^* : energía de activación; ln A: factor preexponencial; x: parámetro de estructura o de no-linealidad y β : parámetro no-exponencialidad.

Como se puede observar en la tabla 19 un aumento de la energía de activación conlleva una disminución del parámetro x y β ; este hecho fue observado y analizado por primera vez por Hodge (Hodge, 1983) y posteriormente ha sido constatado tanto en polímeros como en vidrios inorgánicos.

En la figura 97 se ha representado los valores de Δh^* encontrados en la bibliografía frente a los correspondientes valores de x tanto para polímeros como para vidrios inorgánicos; también se ha representado los valores obtenidos en los poliésteres objeto de este estudio.

Los valores de x representados han sido obtenidos bien por el método del desplazamiento de picos, bien por el método de "curve fitting" (Hodge, 1982, 1983).

En la figura se puede observar que el PDPT y el PPIP se encuentran dentro del rango de valores obtenidos para los otros polímeros. El PPTP y el PETP presentan valores ligeramente alejados de los obtenidos para los otros polímeros. Una posible explicación del alto valor encontrado en el PETP radica en el hecho de que este polímero es el único polímero que puede cristalizar.

Si se tiene en cuenta que cuando el PETP se somete a los ciclos intrínsecos se calienta hasta los 100°C, puede ocurrir que para velocidades de enfriamiento lentas, 1 y 0,5 C min⁻¹, este polímero pueda empezar algún proceso de nucleación que contribuya a hacer variar la T_f de forma que el valor de la energía de activación aumente. Se ha de señalar que de todas formas no se aprecia variación en los valores de ΔC_p probablemente debido a que si se produce algún fenómeno de nucleación lo sea en un período muy incipiente.

En la figura 98 se ha representado la dependencia que existe entre el parámetro β y el parámetro x para los poliésteres estudiados así como para una serie de polímeros y vidrios inorgánicos encontrados en la bibliografía.

Como puede observarse para un mismo valor de x , los valores de β obtenidos en los vidrios inorgánicos son superiores a los de los polímeros. Los poliésteres objeto de este estudio se encuentran dentro del rango de valores obtenido para los polímeros.

Se ha de hacer notar de todos modos que tanto en la figura 97 como en la 98 se puede observar la gran variedad de valores obtenidos para un mismo polímero, véase por ejemplo el caso del PS.

Tanto en la figura 97 como 98 cada recuadro corresponde al límite de los valores encontrados para el polímero que se indica.

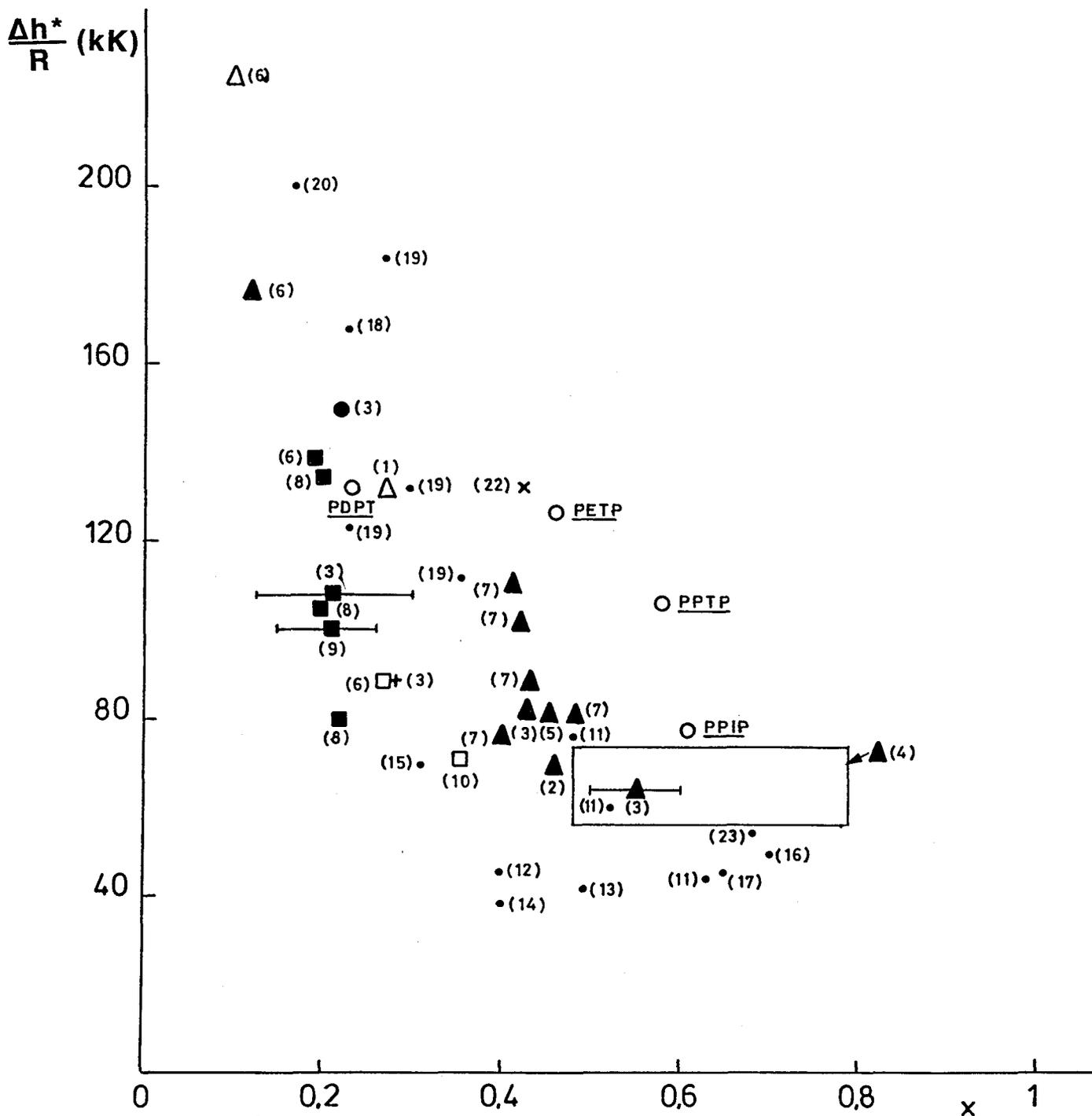


Figura 97. Representación de Δh^* frente a x para los poliésteres estudiados (o) así como para una serie de polímeros: PVC (Δ), PS (\blacktriangle), PVAc (+), PC (\bullet), PVOAc (\square), PMMA (\blacksquare), resinas epoxi (x) y de vidrios inorgánicos (\circ)

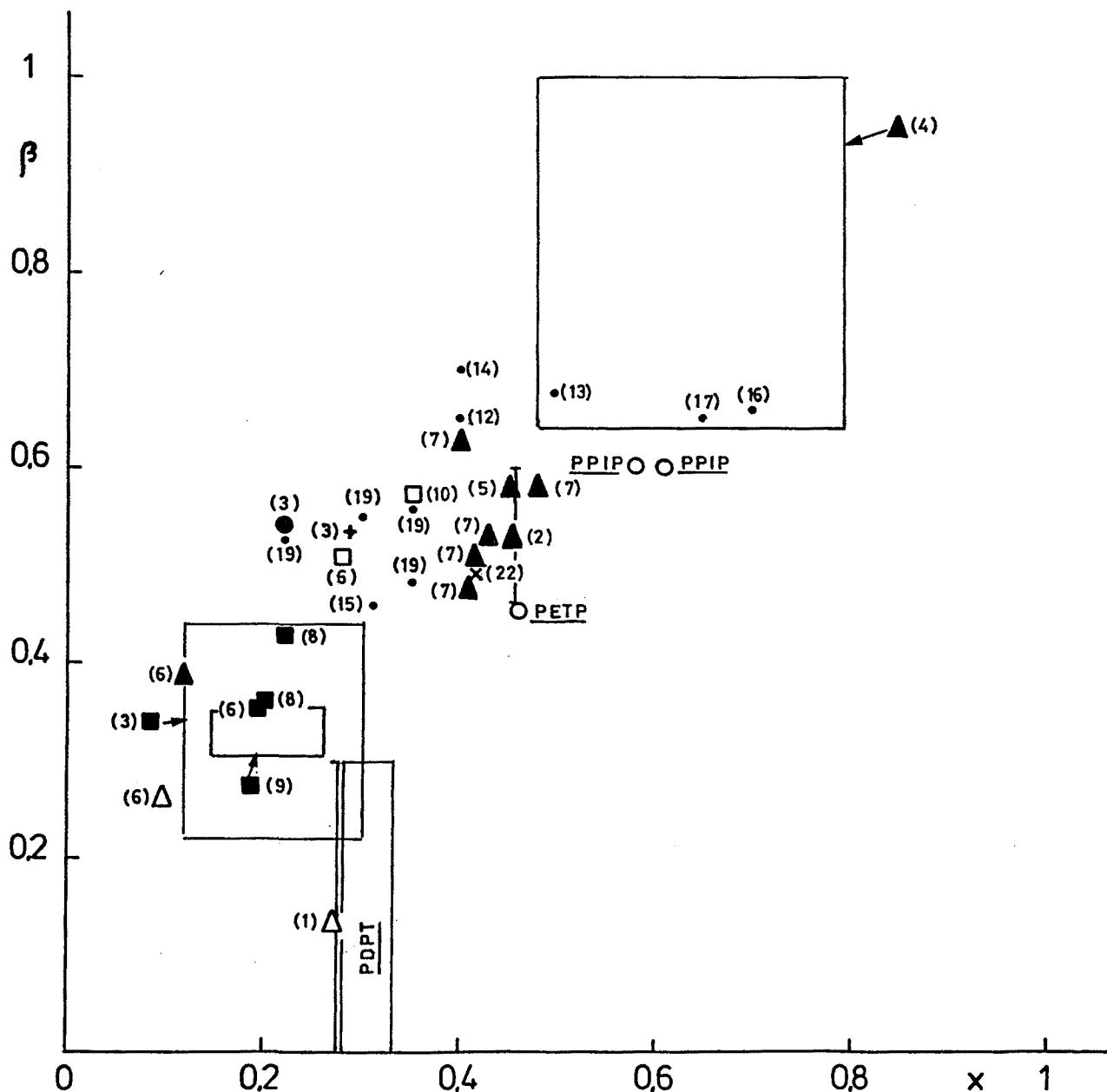


Figura 98. Representación de β frente a x para los poliésteres estudiados (o) así como para una serie de polímeros: PVC (Δ), PS (\blacktriangle), PVAc (+), PC (\bullet), PVOAc (\square), PMMA (\blacksquare), resinas epoxi (x) y de vidrios inorgánicos (\bullet)

- (1) Hutchinson, 1991.
- (2) Hutchinson y Ruddy, 1990.
- (3) O'Reilly, 1987
- (4) Prest, Jr. et al., 1983.
- (5) Hodge y Huvard, 1983.
- (6) Hodge, 1987.
- (7) Privalko et al., 1986.
- (8) Tribone et al., 1986.
- (9) Gomez-Ribelles et al., 1990
- (10) Sasabe y Moynihan, 1978.
- (11) Ingram, 1991.
- (12) DeBolt et al., 1976.
- (13) Easteal et al., 1977.
- (14) Moynihan et al., 1976^d.
- (15) Moynihan et al., 1976^b.
- (16) Moynihan et al., 1976^c.
- (17) Crichton, y Moynihan, 1988^b.
- (18) Opalka y Moynihan, 1989.
- (19) Lindsey y Patterson, 1980.
- (20) Hodge, 1991.
- (21) Hutchinson et al., 1991.
- (22) Montserrat et al., 1994.

Otra relación importante que puede deducirse de los resultados obtenidos es la existente entre los parámetros cinéticos y la velocidad de la relajación estructural ($1/\tau_{ef}$); puede observarse que valores altos de x y β , y por consiguiente valores bajos de Δh^* implican una velocidad de relajación alta, caso del PPIP y PPTP; y por el contrario valores

bajos de x y β , y por consiguiente valores altos de Δh^* , comportan velocidades de relajación bajas, caso del PDPT.

La relación entre la velocidad de relajación y el parámetro β se ha constatado en el PVC con y sin plastificante (Gomez Ribelles, et al., 1987), en el sistema resina epoxi/polietersulfonas blends (Breach et al., 1992) observándose que cuanto mayor era la velocidad de relajación mayor era β ; también T.S. Chow (Chow, 1984) a partir del concepto de τ_{ef} propuesto por Kovacs y de la relación con el parámetro β obtiene una ecuación en la que se deduce que el $\log \tau_{ef}$ se incrementa con la anchura de la función de distribución de tiempos de relajación, o sea para valores de β pequeños.

La misma dependencia entre la velocidad de relajación expresada como $1/\tau_{ef}$ y los parámetros x y β se observa entre los valores de $1/\tau_{ef}$ obtenidos por Petrie en el PS y PETP (Petrie, 1976) y Ott en el PMMA, el PVC y el PC (Ott, 1979), y los valores de x y β obtenidos mediante el método del desplazamiento de picos o el método "curve fitting" por otros autores.

Como puede ser interpretada la relación existente entre Δh^* , x , β y τ_{ef} ? Hodge en 1983 (Hodge, 1983) justifica la relación existente entre el parámetro β y Δh^* de la siguiente forma: El parámetro β se relaciona con la anchura de la distribución de tiempos de relajación, o con la desviación que presenta la función de relajación del comportamiento exponencial. Desde un punto de vista de la no-exponencialidad, β puede interpretarse como una medida del grado de cooperatividad del proceso de la relajación; si se entiende por cooperatividad el número de segmentos de cadena que participan en el proceso de la relajación, una disminución de β implicará un aumento en el grado de la cooperatividad y en

consecuencia un aumento en el número de segmentos de cadena que relajan para un determinado valor de τ . Si se asume que Δh^* por segmento de cadena depende muy poco del tipo de polímero, para valores de β bajos, donde muchos segmentos están involucrados, cabe esperar valores de Δh^* grandes.

Mucha más controversia esta comportando la relación entre x y Δh^* , el hecho de que se produzca dicha discusión es debido a que no existe una idea muy clara de cual es el significado físico que se le puede atribuir al parámetro de no-linealidad o estructura, x .

Como se ha comentado con anterioridad según la ecuación de Narayanaswamy [37], x es un parámetro que indica la contribución de la temperatura y de la estructura sobre los tiempos de relajación.

La interpretación dada por Hodge (Hodge, 1986, 1987) por aplicación de la teoría de Adams-Gibbs relaciona el parámetro x con la T_g y la T_2 , ecuación [47] siendo x una medida de lo alejada que se encuentra la temperatura T_2 respecto de T_g ; cuanto menor sea x más cercana estará T_2 de T_g . Paralelamente llega a la expresión [48], que permite justificar la relación inversa existente entre x y Δh^* .

Una ampliación de este estudio (Hodge, 1991) consiste en la relación entre el parámetro x y el modelo propuesto por Angell (Angell, 1990, 1991) para un comportamiento "strong" o "fragile" de los líquidos que pueden formar vidrios. Según Angell, un líquido "strong" se caracteriza por una dependencia de tipo Arrhenius entre la viscosidad y la temperatura así como un valor de ΔC_p a la T_g pequeño. En un líquido "fragile" la viscosidad se desvía del comportamiento de tipo Arrhenius y ΔC_p a la T_g es mucho mayor que en un líquido "strong".

Pues bien, según Hodge un material con un valor del parámetro x que tienda a la unidad (T_g/T_2 será grande), se caracterizará por tener un valor de ΔC_p pequeño lo que implicará que la constante D de la ecuación [43] tendrá un valor elevado; así pues la constante D puede ser una medida de la característica "strong" o "fragile" de un material.

A partir de los valores de x y Δh^* de los poliésteres se ha evaluado la constante D , ecuación [48] así como la relación T_g/T_2 , ecuación [47], los cuales se dan en la tabla 20.

POLIESTER	D (kK)	T_g/T_2
PPIP	28,98	2,50
PPTP	35,59	2,27
PETP	26,58	1,85
PDPT	9,63-14,39	1,36

Tabla 20. Valores de D y de T_g/T_2 para los diferentes poliésteres.

Hodge ha observado que la representación de T_g/T_2 frente a D , (figura 4 referencia Hodge, 1991) permite ver que existe una relación lineal entre ambos parámetros y que la variación que experimenta T_g/T_2 respecto D es mucho mayor en los vidrios inorgánicos que en los polímeros. Los valores obtenidos en nuestros poliésteres ratifican este hecho ya que están próximos a la línea correspondiente a los polímeros con una variación menor de T_g/T_2 con D .

Según se observa en la tabla 20 los valores más grandes de la constante D corresponden con el PPIP y PPTP que a su vez son los que presentan unos valores de ΔC_p menores. El PDPT por otro lado presenta un valor de D menor con un valor de ΔC_p mayor que los otros poliésteres.

Una posible interpretación del comportamiento en los poliésteres estudiados que permite relacionar los parámetros cinéticos con la velocidad de la relajación estructural sería considerar los valores correspondientes a la entropía configuracional, S_c microscópica calculada teóricamente, así como al parámetro de solubilidad, δ , que presentan estos

materiales. La entropía configuracional es una medida de las fuerzas intramoleculares que existen en un material determinado; un material con una entropía configuracional baja implica la existencia de fuerzas intramoleculares entre sus moléculas. El parámetro de solubilidad es una medida de las fuerzas intermoleculares en un determinado material; un material con un alto valor de δ implica que entre sus moléculas existen importantes fuerzas intermoleculares.

De los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de la relajación estructural en los poliésteres y de su comparación con los valores de S_c y δ se puede establecer una relación entre la velocidad de la relajación estructural y el tipo de interacciones que se pueden producir en el seno del polímero y que en definitiva serán las responsables de la movilidad del polímero en el estado vítreo.

El PDPT es el poliéster que presenta un menor valor de la entropía configuracional así pues es el poliéster con más fuerzas de tipo intramolecular, esto ocasionaría una disminución de la movilidad del material y justificaría el que este polímero sea el que presenta menor velocidad de relajación.

Según lo presentado en el párrafo anterior, dado que el PETP presenta un valor de la entropía configuracional mayor que el PPIP y el PPTP cabría esperar que tuviese valores de τ_{ef} menores que los poliésteres citados. Si se analizan los valores del parámetro de solubilidad, el PETP es el polímero que presenta un mayor valor de dicho parámetro, lo que indica que en este polímero son importantes las fuerzas intermoleculares, y esto justificaría que en este polímero la velocidad de relajación sea mayor que en el PPIP y el PPTP.

Dado que como se comentó anteriormente existe una relación entre la velocidad de la relajación estructural y los parámetros cinéticos α y β , y dado que a su vez la velocidad de relajación depende del tipo de interacciones que puede presentar el material en el estado vítreo, el parámetro α podría relacionarse con el tipo de interacciones que se producen en el

material, pudiéndose relacionar con la entropía configuracional y con el parámetro de solubilidad del material.

BIBLIOGRAFÍA

- Adam G. y Gibbs J.H. *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 139.
- Agrawl A. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **27** (1989) 1449.
- Angell C.A. *Chem. Rev.* **90** (1990) 523
- Angell C.A. *J. Non-Cryst. Solids* **131-133** (1991) 13
- Aref-Azar A. y Hay J.N. *Polymer* **23** (1982) 1129.
- Avramov I. Granstcharova E. y Gutzow I. *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987) 386.
- Avramov I., Avramova N. y Fakirov S. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **27** (1989) 2419.
- Bauwens-Crowet C. y Bauwens J.C. *Polymer* **23** (1982) 1599.
- Bauwens-Crowet C. y Bauwens J.C. *Polymer* **27** (1986) 709.
- Belana J., Colomer P., Montserrat S. y Pujal M. *Anales de Física* **B-78** (1982) 8.
- Berens A.L. y Hodge I.M. *Macromolecules* **15** (1982) 756.
- Biddlestone F., Goodwin A.A., Hay J.N. y Mouledous A.C. *Polymer* **32** (1990) 3119.
- Bosma M., ten Brinke G. y Ellis T.S. *Macromolecules* **21** (1988) 1465.
- Breach C.D., Folke M.J. y Barton J.M. *Polymer* **33** (1992) 3060.
- Cortés P. y Montserrat S. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **27** (1989) 279.
- Cowie J. M.G. y Ferguson R. *J. Poly., Sci., Poly. Phys.* **23** (1985) 2181.
- Cowie J. M.G. y Ferguson R. *Poly. Communications* **27** (1986) 258.
- Cowie J.M.G. y Chu Yat Ho *Brit. Poly. J.* **19** (1987) 347.
- Cowie J. M.G. y Ferguson R. *Macromolecules* **22** (1989a) 2307.
- Cowie J. M.G. y Ferguson R. *Macromolecules* **22** (1989b) 2312.
- Cowie J. M.G. y Ferguson R. *Polymer* **34** (1993) 2135.
- Crichton S.N. y Moynihan C.T. *J. Non-Cryst. Solids* **99** (1988a) 413.
- Crichton S.N. y Moynihan C.T. *J. Non-Cryst. Solids* **102** (1988b) 222.
- Chen F.C., Choy C.L., Wong S.P. y Young K. *Polymer* **21** (1980) 1139.

- Chen H.S. y Wang T.T. *J. Appl. Phy.* **52** (1981) 5898.
- Chen H.S. *J. Non-Crys. Solids* **46** (1981) 289.
- Chen S. y Kurkjian C.R. *J. Am. Ceram. Soc.* **66** (1983) 613.
- Chow T.S. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **22** (1984) 699.
- DeBolt M.A., Easteal A.J., Macedo P.B. y Moynihan C. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976) 16.
- Dobert P., Kramer L., Mischok W. y Zelenev JU-V. *Acta Polymerica* **35** (1984) 89.
- Easteal A.J., Wilder J.A., Mohr R.K. and Moynihan C.T. *J. Am. Cera. Soc.* **60** (1977) 134.
- Gomez-Ribelles J.L., Diaz-Calleja R., Ferguson R. y Cowie J.M.G. *Polymer* **28** (1987) 2262.
- Gomez Ribelles J.L., Ribes Greus A. y Diaz Calleja R. *Polymer* **31** (1990) 223.
- Gray A. y Gilbert M. *Polymer* **17** (1976) 44.
- Hatakeyama T., Yoshida H., Hirose S. y Hatakeyama H. *Thermochimica Acta* **163** (1990) 175.
- Hay J.N. *Prog. Coll. Poly. Sci.* **87** (1992) 74.
- Hodge I.M. y Berens A.L. *Macromolecules* **14** (1981) 1598.
- Hodge I.M. y Berens A.L. *Macromolecules* **15** (1982) 762.
- Hodge I.M. y Huvarud G.S. *Macromolecules* **16** (1983) 371.
- Hodge I. M. *Macromolecules* **16** (1983) 898.
- Hodge I. M. *Macromolecules* **20** (1987) 2897.
- Hodge I.M. *J. Non- Crys. Solids* **131-133** (1991) 435.
- Hutchinson J.M. y Kovacs A.J. *J. Poly. Sci., Poly. Phy.* **14** (1976) 1575.
- Hutchinson J.M. y Kovacs A.J. "The Structure of Non-Crystalline Materials" P.H. Gaskell Ed. Taylor & Francis, Londres (1977) 167.
- Hutchinson J.M. y Rudy M. "Estructural Recovery in Polymer Glasses" (1987).
- Hutchinson J.M. "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses". Lecture Notes in Physics **277** Springer-Verlag. Berlin (1987) 172.
- Hutchinson J.M. y Ruddy M. *J. Non-Crys. Solids* **108** (1989) 225.
- Hutchinson J.M. y Ruddy M. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **28** (1990) 2127.

- Hutchinson J.M. *Prog. Coll. & Poly. Sci.* **87** (1991) 69.
- Hutchinson J.M., Ingram M.D. y Pappin A.J. *J Non-Crys. Solids* **131-133** (1991) 483.
- Illers K.H. y Breuer H. *J. Coll. Sci.* **18** (1963) 1.
- Illers K.H. *Makromol. Chem* **127** (1969) 1.
- Ingram M.D., Hutchinson J.M. y Pappin A.J. *Phys. Chem. Glasses* **32** (1991) 121.
- Ishida Y., Yamafuji K., Ito H. y Takayanagi M. *Kolloid-Z Polym.* **184** (1962) 97.
- Ito E., Yamamoto K., Kobayashi Y. y Hakayama T. *Polymer* **19** (1978) 39.
- Kemmish D.J. y Hay J.N. *Polymer* **26** (1985) 905.
- Kinoshita R., Teramoto Y., Nakano T. y Yoshida H. *J. Thermal Anal.* **38** (1992) 1891.
- Kinoshita R., Teramoto Y. y Yoshida H. *J. Thermal Anal.* **40** (1993) 605.
- Kinoshita R., Teramoto Y. y Yoshida H. *Thermochimica Acta* **222** (1993) 45.
- Kolhrausch F. *Progg. Am. Phys.* **12** (1847) 393.
- Kovacs A.J. *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3** (1963) 394.
- Kovacs A.J., Hutchinson J.M. y Aklonis J.J. "The Structure of Non-Crystalline Materials" P.H. Gaskell Ed. Taylor & Francis, Londres (1977) 153.
- Kovacs A.J., Aklonis J.J., Hutchinson J.M. y Ramos A.R. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **17** (1979) 1097.
- Kovacs A.J. y Hutchinson J.M. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **17** (1979) 2031.
- Kübsch H. y Hischok W. *Acta Polimerica* **35** (1963) 167.
- Lagasse R.R. *J.Poly. Sci., Poly. Lett.* **18** (1980) 357.
- Lagasse R.R. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **20** (1982) 279.
- Lindsey C.P. y Patterson G.D. *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 3348.
- McGwan B., Kim D.Y. y Blumstein R.B. *Macromolecules* **25** (1992) 4658.
- Marshall A.S. y Petrie S.E.B. *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 4223.
- Montserrat S. y Cortés P. *Anales de Quimica* **82A** (1986) 499.
- Montserrat S. *Anales de Física* **B-83** (1987) 87.
- Montserrat S. y Cortés P. *Makromol. Chem., Macromol Symp.* **20/21** (1988) 389.

- Montserrat S. *Progr. Coll. & Poly. Sci.* **87** (1992) 78.
- Montserrat S. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **32** (1994) 509.
- Montserrat S., Cortés P., Pappin A.J., Quah K.H. y Hutchinson J.M. *J. Non-Crys. Solids* **172-174** (1994) 1017.
- Moynihan C.T., Eastal A.J., Wilder J. y Tucker J. *J. Phys. Chem.* **28** (1974) 2673.
- Moynihan C.T., Eastal A.J., De Bolt M.A. y Tucker J. *J. Am. Ceram. Soc.* **59** (1976a) 12.
- Moynihan C.T., Sasabe H. y Tucker J. *Proceeding International Symposium on Molten Salts. Electrochemical Soc., Pennington, NJ* (1976b) 162.
- Moynihan C.T., Eastal A.J., Tran D.C., Wilder J.A. y Donovan E.P. *J. Am. Ceram. Soc.* **53** (1976c) 137.
- Moynihan C.T., Macedo P.B., Montrose C.J., Gupta P.K., DeBolt M.A., Dill, J.F., Dom B.E., Drake P.W., Eastal A.J., Elterman P.B., Moeller R.P., Sasabe H. y Wilder J.A. *Ann. N.Y. Acad. Scie.* **279** (1976d) 15.
- Narayanaswamy O.S. *J. Am. Ceram Soc.* **54** (1971) 491.
- Opalka S.M. y Moynihan C.T. *Proceeding International Congress on Glasses. Leningrad* (1989)
- O'Reilly J.M. y Mosher R.A. *J. Appl. Phy.* **51** (1980) 5137.
- O'Reilly J.M. "Review of Structure and Mobility in Amorphous Polymers" *Vol 13* (1987) 259.
- Ott H.J. *Coll. & Poly. Sci.* **257** (1979) 486.
- Pérez J. Cavaille J.Y., Diaz Calleja R., Gomez Ribelles J.L., Monleon Pradas M. y Ribes Greus A. *Makromol. Chem.* **192** (1991) 2141.
- Petrie S.E.B. *J. Poly. Sci., (A-2)* **10** (1972) 1255.
- Petrie S.E.B. *J. Macromol. Sci., Phy.* **8L2 (2)** (1976) 225.
- Prest W.M. Jr., Roberts F.G. y Hodge I.M. *Proc 12th NATAS Conference* (1983) 119.
- Privalkoo V.P., Demchenko S.S. y Lipatov Y.S. *Macromolecules* **18** (1986) 901.
- Ramos A.R., Hutchinson J.M. y Kovacs A.J. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **22** (1984) 1655.
- Rasmussen D.H. y MacKenzie A.P. *J. Phys. Chem.* **25** (1971) 967.
- Richardson M.J. y Savill N. J. *Br. Poly. J.* **11** (1979) 123.
- Ritland H.N. *J. Amer. Ceram. Soc.* **37** (1954) 370.

- Ruddy M. y Hutchinson J.M. *Poly. Communications* **51** (1988) 5137.
- Saito S. y Nakajima T. *J. Appl. Poly. Sci.* **2** (1959) 93.
- Sasabe H. y Moynihan C. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **16** (1978) 1447.
- Scherer G.W. "Relaxation in Glasses and Composites". Wiley, New York (1986)
- Shanks R.A. *Brit. Poly. J.* **18** (1986) 75.
- Shultz A.R. y Young A.L. *Macromolecules* **13** (1980) 663.
- Steer P., Rietsch F., Guibe G. y Bouvart. D. *Makromol. Chem.* **7** (1986) 468.
- Tai-an Chang B. y Li, J.C.M. *J. Poly. Chem.* **27** (1989) 1125.
- Tajima K. y Kobayashi Y. *Polymer* **24** (1983) 877.
- Tool A.Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **29** (1946) 240.
- Tribone J.J., O'Reilly J.M. y Greener J. *Macromolecules* **19** (1986) 1732.
- Vogel M. *Physik Z.* **22** (1921) 645.
- Williams M.L., Landel R.F. y Ferry J.D. *J. Amer. Chem. Soc.* **27** (1955) 3701.
- Williams G. y Watts D.C. *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 80.
- Wyzgosky M.G. *J. Appl. Poly. Sci.* **25** (1980) 1455.
- Yoshida H. y Kobayashi Y. *J. Macromol Sci., Phy.* **B21** (1982) 565.
- Yoshida H., Nakamura K. y Kobayashi Y. *Poly. J.* **14** (1982) 855.

PARTE IV
ENVEJECIMIENTO FÍSICO
DEL PETP SEMICRISTALINO

10. EL ENVEJECIMIENTO FÍSICO EN EL PETP SEMICRISTALINO

10.1. INTRODUCCIÓN

La presencia de zonas cristalinas en un polímero semicristalino disminuye la movilidad de la fase amorfa influenciando la región de la transición vítrea (Wunderlich, 1976). La movilidad de los segmentos de cadena amorfos colindantes con las zonas cristalinas se reduce, mientras que las zonas amorfas situadas a mayores distancias presentan una movilidad similar a la del polímero amorfo. Según Struik, el resultado de la disminución en la movilidad de los segmentos de cadena se traduce en que la zona de la transición vítrea para los polímeros semicristalinos abarca un rango de temperatura superior y que la temperatura de la transición vítrea es mayor que la que presenta el polímero amorfo (Struik, 1978, 1987; Boyd, 1985). También se ha comprobado que existe una disminución de ΔC_p al aumentar la cristalinidad en un polímero semicristalino (Illers, 1986).

Illers y Breuer (Illers y Breuer, 1963) en su estudio realizado en el PETP semicristalino demuestran que la transición vítrea en dicho polímero, depende no solo del contenido de cristalinidad sino también de la morfología del mismo. Más recientemente Schick y colaboradores (Schick et al., 1990) observan que la transición vítrea en el PETP semicristalino "undrawn" esta influenciada por el espesor de la zona amorfa entre lamelas vecinas.

Medidas realizadas por difracción de rayos X de bajo ángulo, microscopía electrónica y análisis viscoelástico realizados por Groeninckx (Groeninckx, 1976) en el PETP con un grado de cristalinidad bajo, obtenido por cristalización isotérmica desde el vidrio, pone de manifiesto la existencia de dos partes amorfas: Una de ellas se atribuye a la región amorfa interesferulítica y la otra a la región amorfa intraesferulítica entre las lamelas cristalinas. La

existencia de dos zonas amorfas dentro de un polímero cristalino podría presuponer la aparición de dos valores de T_g , una de ellas correspondiente a la zona amorfa interesferulítica y la otra correspondiente a la zona amorfa intraesferulítica; sin embargo solo se detecta la existencia de un valor de T_g para dicho polímero semicristalino (medida a partir de las curvas del módulo elástico frente a la temperatura, como la temperatura correspondiente al punto de inflexión).

De acuerdo con Boyer (Boyer, 1973), la existencia de dos T_g bien diferenciadas en polímeros semicristalinos se ha podido observar en otros polímeros semicristalinos. La transición vítrea en un polímero semicristalino tiene lugar en la fase amorfa y la presencia de dos T_g bien diferenciadas requiere dos zonas amorfas con diferentes restricciones de movilidad, responsables de ambos valores de T_g ; Illers (Illers, 1971) sugiere que niveles bajos de cristalinidad en el PETP podrían producir un sistema en el cual se pudiesen detectar los dos valores de T_g , esto es muy difícil de conseguir mediante las técnicas de análisis térmico.

En estudios realizados mediante la técnica de las corrientes termoestimuladas se ha podido observar la existencia de una relajación α doble en el PETP con un 32% de cristalinidad; una relajación aparece a 80-82°C y la otra a 88°C. Estas transiciones se han atribuido a las zonas inter y intraesferulíticas respectivamente (Belana et al., 1988).

Recientemente, en el estudio de la relajación dieléctrica en el PETP durante la cristalización isotérmica del polímero desde el estado vítreo se ha podido separar la contribución de las partes amorfas inter y intraesferulíticas (Ezquerro et al., 1994).

En el presente capítulo se muestra el estudio del envejecimiento físico llevado a cabo en el PETP semicristalino, con el objeto de visualizar la diferente respuesta al fenómeno de la relajación estructural de las diferentes partes amorfas que pueden existir en el polímero semicristalino, ya sea con una baja cristalinidad (12%) o con una cristalinidad media (32%).

10.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

10.2.1. LA TRANSICIÓN VÍTREA EN EL PETP SEMICRISTALINO

En la figura 99 se han representado las curvas DSC correspondientes a la zona de la transición vítrea del PETP amorfo y del PETP de cristalinidad media (32%). Como se verá en el apartado siguiente la curva DSC para el PETP del 12% de cristalinidad presenta una respuesta frente a la temperatura muy similar a la del polímero amorfo.

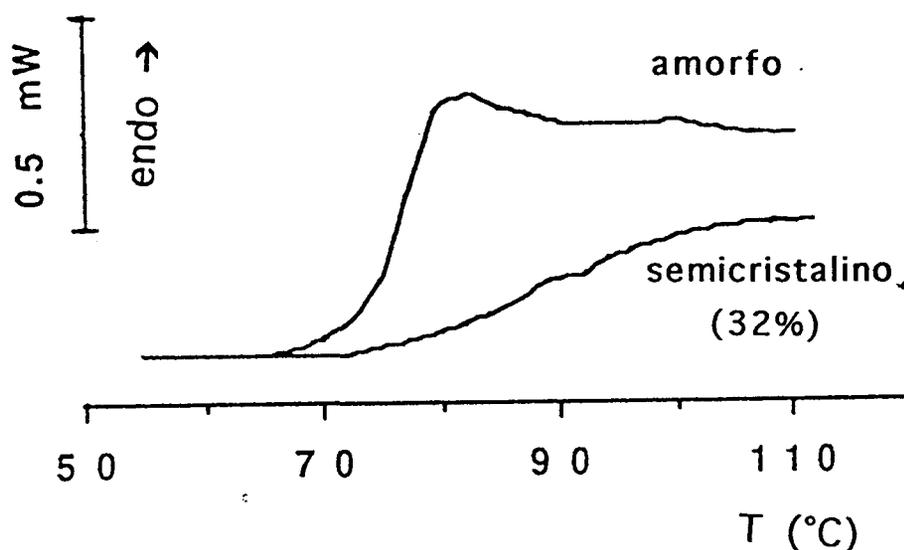


Figura 99. Curvas DSC para el PETP amorfo y 32% de cristalinidad

A partir de las curvas DSC se ha evaluado el valor de T_g , correspondiente a la temperatura del punto medio de la transición igual como se procedió en el polímero amorfo. También se ha determinado el valor de ΔC_p para el PETP semicristalino. Los valores obtenidos se dan en la tabla 21.

% CRISTALINIDAD	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ K ⁻¹)
3	77 ± 1	0,39 ± 0,04
12	76 ± 1	0,36 ± 0,04
32	92 ± 1	0,16 ± 0,02

Tabla 21. Valores de T_g y de ΔC_p para el PETP y para las cristalinidades indicadas.

De la tabla 21 se puede observar que el valor de T_g y de ΔC_p tanto para el PETP amorfo como para el de baja cristalinidad presentan valores muy similares. El PETP de cristalinidad media presenta un valor de T_g mayor y un valor de ΔC_p ligeramente inferior al amorfo y al de baja cristalinidad. Un aumento de la cristalinidad del polímero conlleva un aumento de las zonas cristalinas y una disminución de la movilidad de las zonas amorfas que se encuentran más impedidas, resultando que el valor de T_g se desplaza a valores de temperatura superiores (Illers y Breuer, 1963 y 1971; Groeninckx, 1976; Santa Cruz et al., 1991; Hoffman, 1964, Ania et al., 1989).

10.2.2. ENVEJECIMIENTO FÍSICO EN EL PETP SEMICRISTALINO. CURVAS DSC.

El tratamiento térmico de las muestras de PETP de baja cristalinidad (12%) da como resultado las curvas DSC que se presentan en las figuras 00 a 103. De dichas figuras se puede observar:

* Para las temperaturas de envejecimiento utilizadas en el presente estudio aparecen dos picos endotérmicos de diferente intensidad: Un pico que aparece a menor

temperatura, que denominaremos P_1 y otro pico que aparece a una temperatura superior al anterior y que denominaremos P_2 .

* El pico P_1 es el pico de mayor intensidad. Este pico, y aunque con alguna excepción como se vera más adelante, sigue el comportamiento característico de los picos endotérmicos de relajación, ya que crece en magnitud y se desplaza a temperaturas superiores al aumentar el tiempo de envejecimiento para temperaturas de envejecimiento entre 50 y 63°C.

* El pico P_2 , de menor intensidad que P_1 , aparece como un hombro para tiempos de envejecimiento bajos, transformándose en un pico más definido al aumentar las condiciones del envejecimiento.

* La separación entre ambos picos aumenta con el tiempo de envejecimiento para T_a de 50 y 60°C mientras que para T_a de 63 y 65°C permanece prácticamente constante.

La presencia de dos picos en el PETP semicristalino envejecido a 60°C durante 2500 min. ha sido constatada también por Benatmane y Vigier et al. (Benatmane,1991; Vigier et al., 1992).

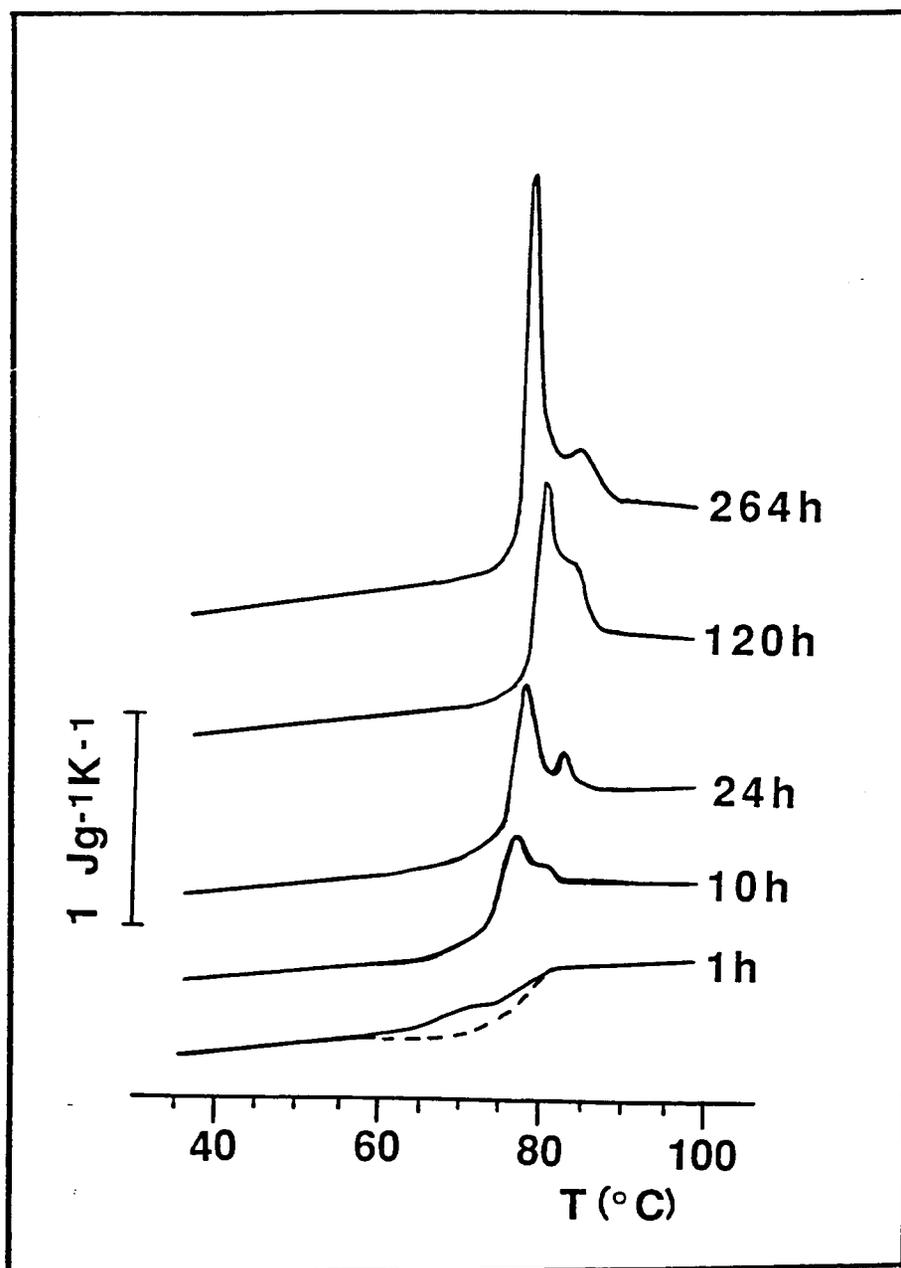


Figura 100. Curvas DSC para el PETP del 12% de cristalinidad, $T_a = 50^\circ\text{C}$ y para los t_a indicados

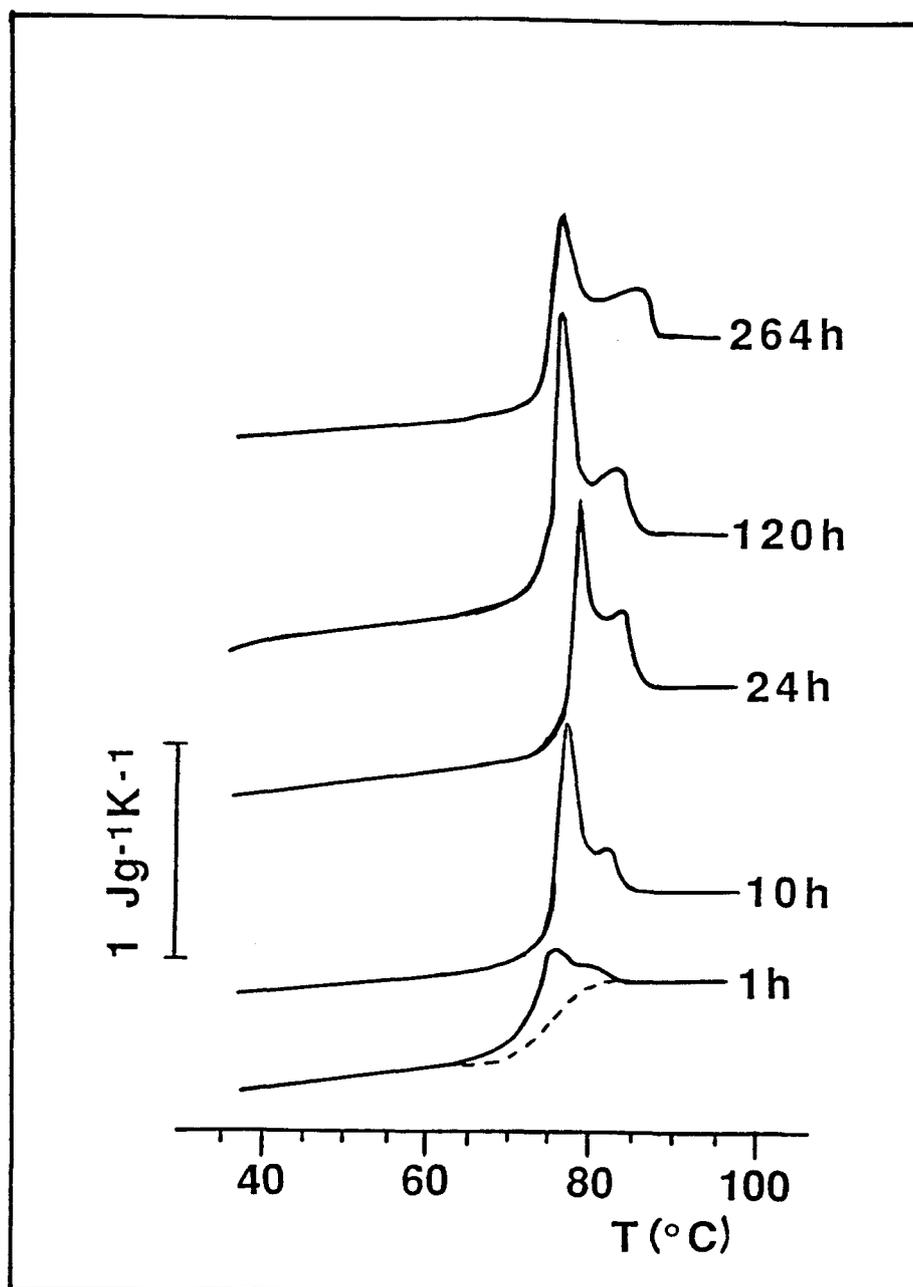


Figura 101. Curvas DSC para el PETP del 12% de cristalinidad, $T_a = 60^\circ\text{C}$ y para los t_a indicados

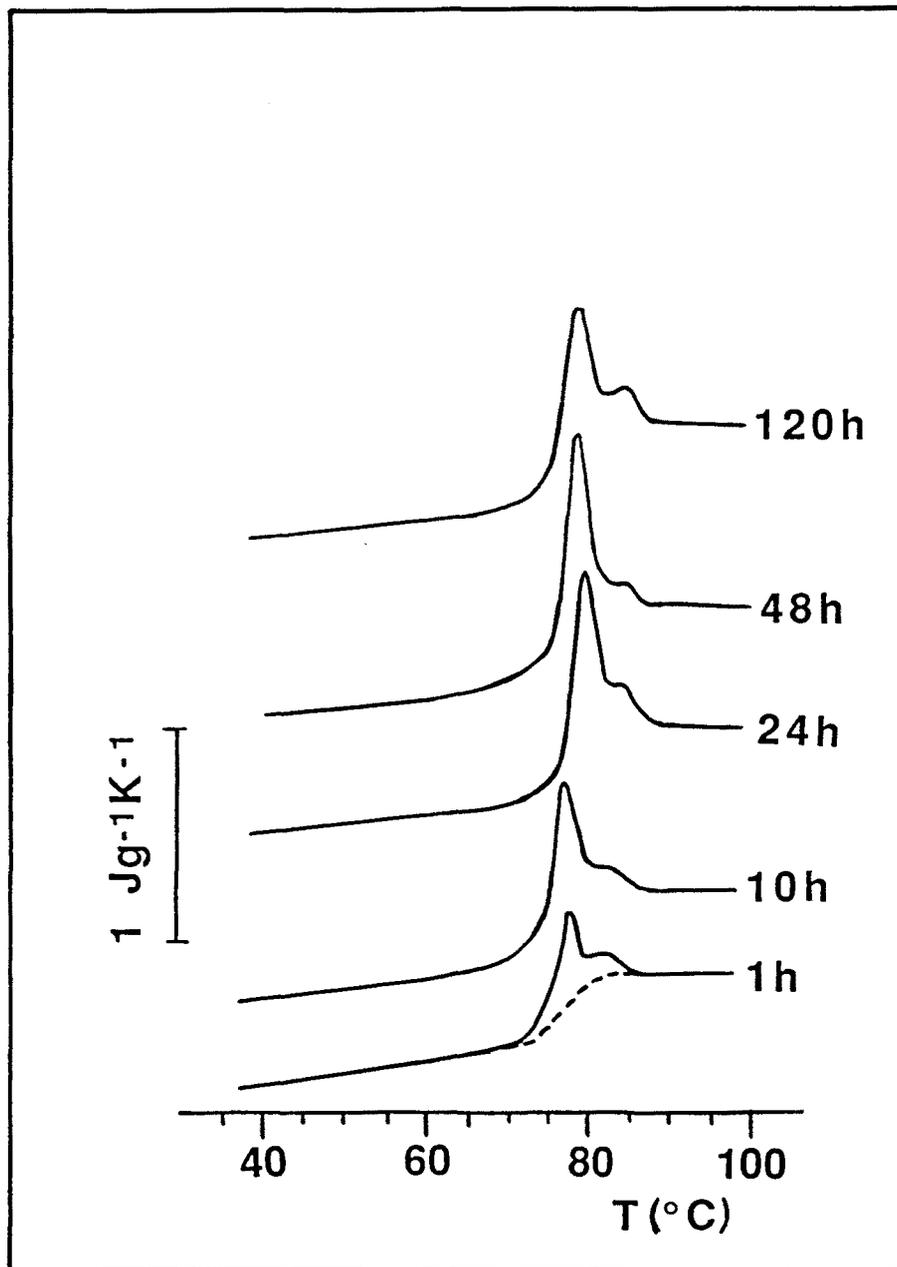


Figura 102. Curvas DSC para el PETP del 12% de cristalinidad, $T_a = 63^\circ\text{C}$ y para los t_a indicados

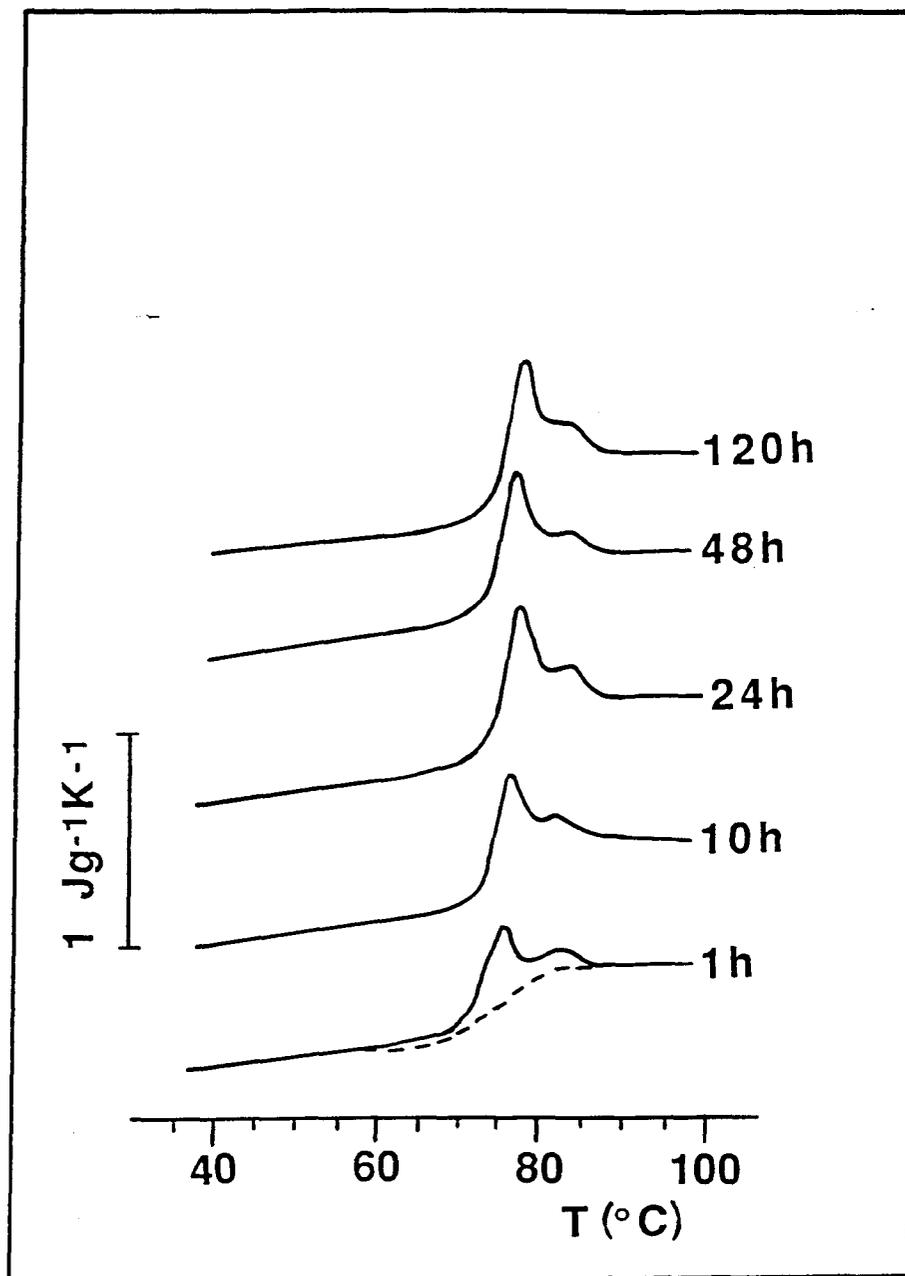


Figura 103. Curvas DSC para el PETP del 12% de cristalinidad, $T_a = 65^\circ\text{C}$ y para los t_a indicados

Las curvas DSC obtenidas para el PETP de cristalinidad media (32%) envejecido a 60°C se presentan en la figura 104. De dicha figura se puede observar la aparición también de dos picos endotérmicos.

* Un pico de mayor intensidad, P^*_{2} , situado entre los 92 y los 98°C según sea el tiempo de envejecimiento, y un pico pequeño de muy baja intensidad, P^*_{1} , situado entre los 83 y 89°C, que se presenta como un hombro previo al pico de mayor intensidad.

En un reciente estudio de Vigier et al. (Vigier y Tatibouet, 1993) realizado en el PETP con un 32% de cristalinidad sometido a envejecimiento físico a temperaturas por debajo de T_g , analizado por DSC y espectrometría mecánica solo se hace mención de un pico de relajación que correspondería al que hemos denominado P^*_{2} , sin constatarse la aparición del hombro P^*_{1}

* El pico de mayor intensidad, P^*_{2} , crece en intensidad y se desplaza a temperaturas superiores al aumentar la temperatura de envejecimiento.

Para un mejor análisis de los resultados obtenidos se ha estudiado la capacidad calorífica correspondiente al máximo de los picos endotérmicos, $C_{p,max}$, así como la posición de dichos picos endotérmicos, T_{max} .

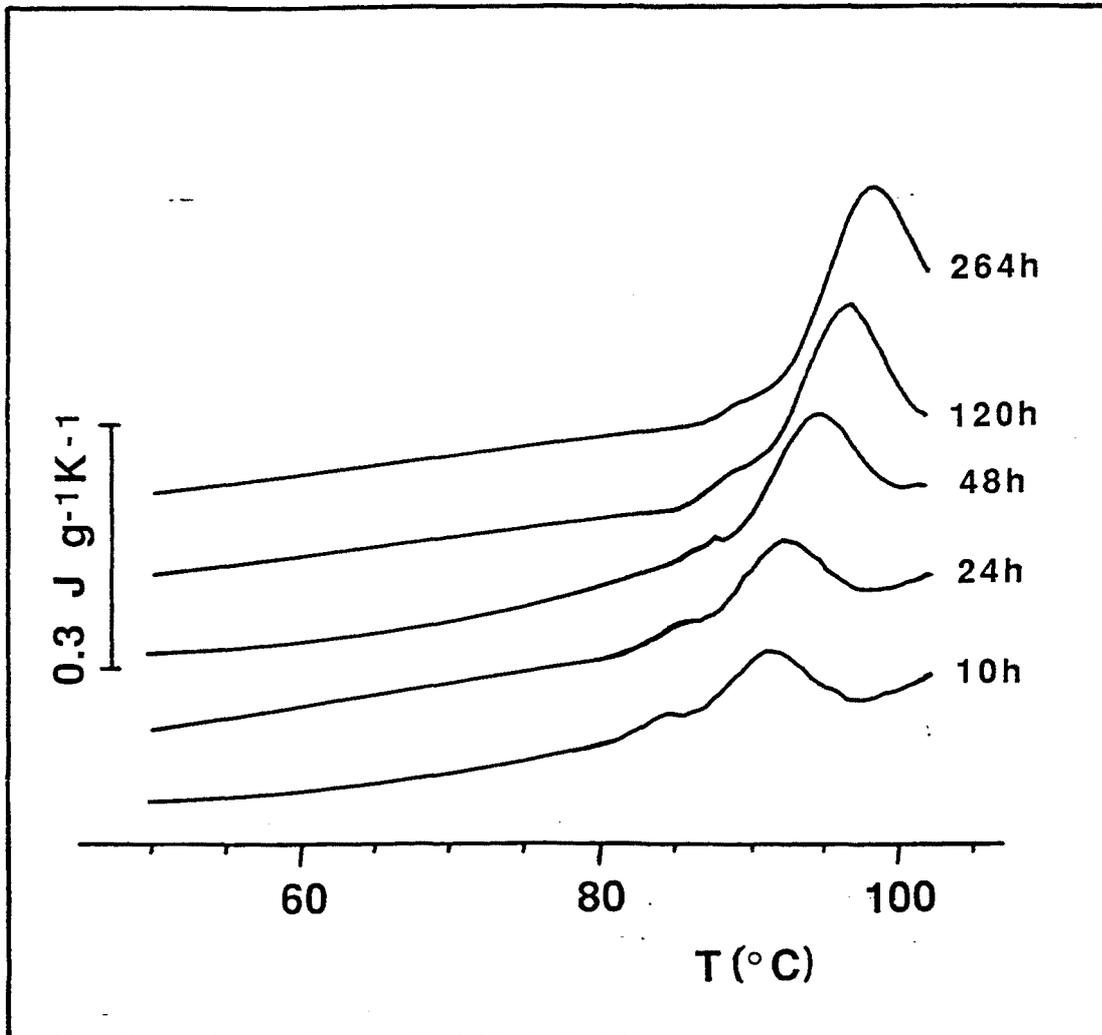


Figura 104. Curvas DSC para el PETP del 32% de cristalinidad, $T_a = 60^\circ\text{C}$ y para los t_a indicados

10.2.3. CAPACIDAD CALORÍFICA MÁXIMA

Dado que en el PETP semicristalino aparecen dos picos de relajación superpuestos, es difícil el análisis de la entalpía de relajación correspondiente a cada uno de ellos. Un parámetro que permite el estudio de cada pico por separado es la capacidad calorífica máxima, $C_{p, \max}$, que es el valor de la capacidad calorífica correspondiente al máximo del pico endotérmico.

Ya que en los experimentos de envejecimiento físico realizados en el PETP se ha utilizado muestras de polímero de distintas masas, se ha calculado el valor relativo de la capacidad calorífica correspondiente a la temperatura del máximo de los picos endotérmicos de relajación, tomando como referencia la capacidad calorífica a 40°C, que se considera que es de 0 J K⁻¹g⁻¹.

Las tablas con los valores correspondientes a las capacidades caloríficas del máximo tanto para el PETP de baja cristalinidad como para el PETP de cristalinidad media se dan en el Apéndice 2.

En las figuras 105 y 106 se ha representado los valores de dicha $C_{p, \max}$ en función del tiempo de envejecimiento para el PETP de baja cristalinidad y para las temperaturas de envejecimiento que se indican, tanto para el pico P₁ como para el pico P₂.

De las figuras se observa que:

* La $C_{p, \max}$ del pico P₁ tiende a aumentar con el tiempo de envejecimiento de forma similar a lo que ocurre en el PETP amorfo (Montserrat y Cortés, 1986 y 1988). Contrariamente a lo que ocurre en el PETP amorfo para T_a de 60 y 63°C la intensidad del pico decrece para t_a superiores a 48h.

Para T_a de 65°C, $C_{p, \max}$ aumenta muy poco debido a que es una temperatura de envejecimiento cercana a T_g.

* El pico P₂ que aparece como un hombro a t_a bajas, aumenta de intensidad al aumentar t_a. Para T_a de 50 y 60°C, y para tiempos superiores a 120h se aprecia un

descenso de la $C_{p,max}$. Para T_a de 63 y 65°C la variación de intensidad de dicho pico con t_a es muy pequeña, siendo su valor prácticamente constante.

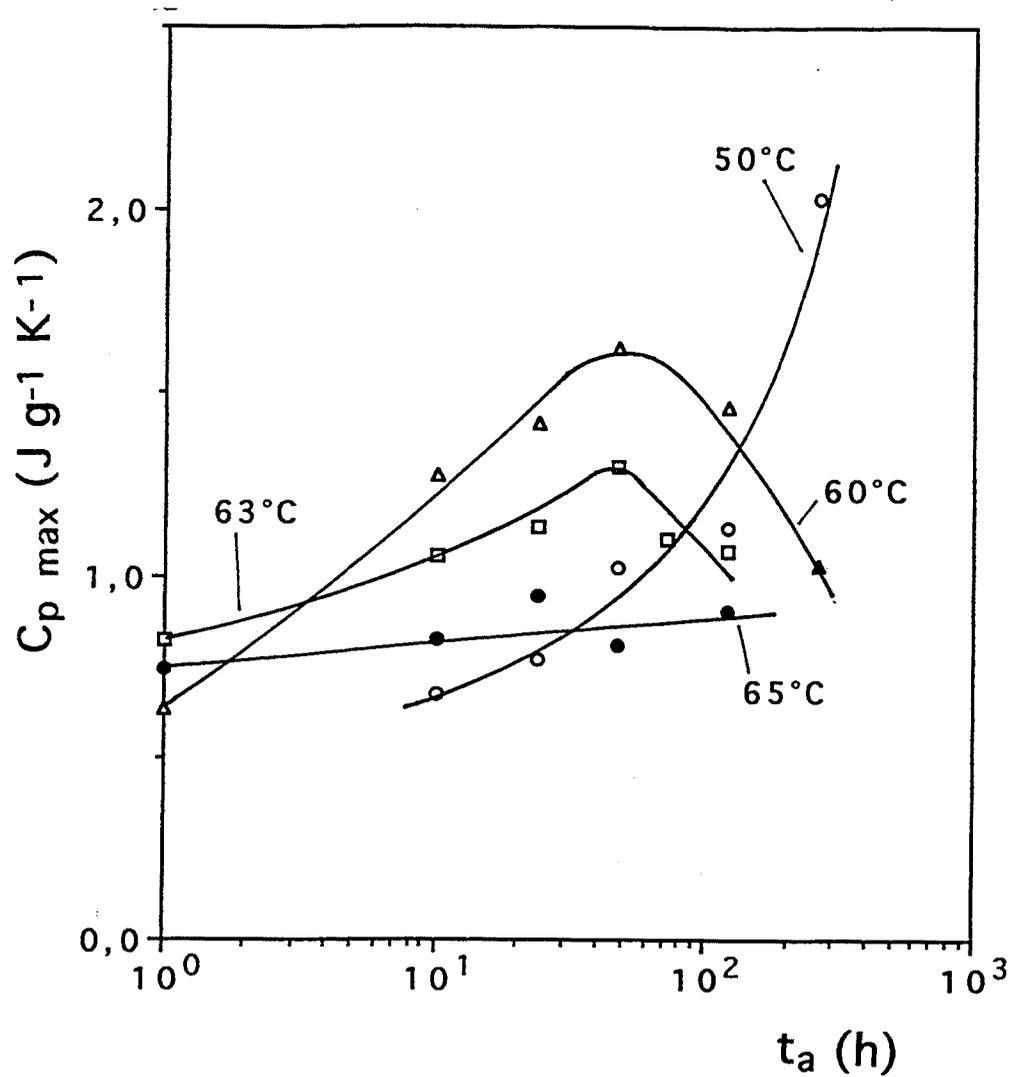


Figura 105. $C_{p,max}$ frente a t_a del pico P_1 para el PETP del 12% de cristalinidad y para las T_a que se indican.

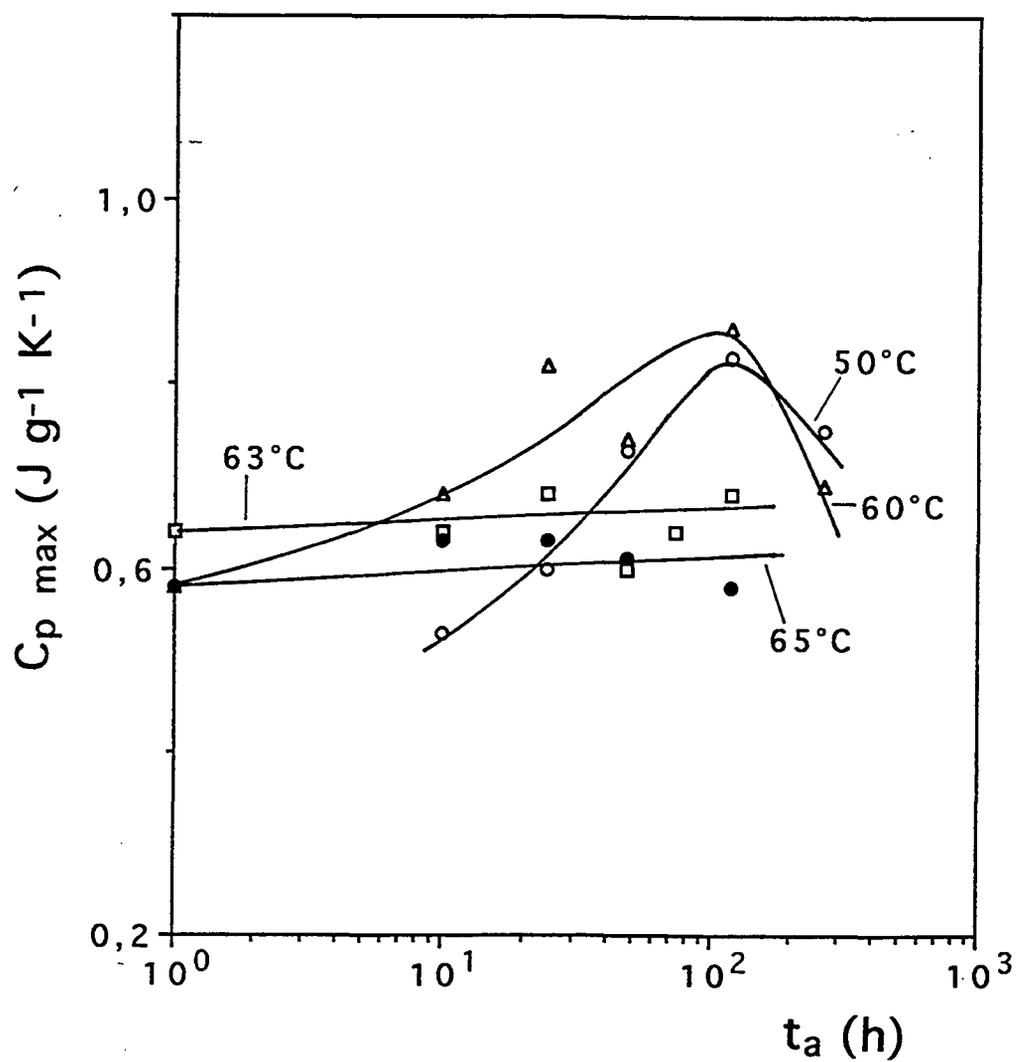


Figura 106. $C_{p,max}$ frente a t_a del pico P_2 para el PETP del 12% de cristalinidad para las T_a que se indican.

Los valores correspondientes a $C_{p,max}$ para el PETP de 32% de cristalinidad se dan tabulados en el Apéndice 2. En las figuras 107 y 108 se ha representado la $C_{p,max}$ para el pico P^*_1 y P^*_2 respectivamente.

Como puede observarse en las figuras:

- * Tanto el pico P^*_1 como P^*_2 presentan un valor de $C_{p,max}$ mucho menor que el PETP de 12% de cristalinidad.
- * El pico P^*_1 permanece prácticamente constante para todos los tiempos de envejecimiento-estudiados, mientras que el pico P^*_2 aumenta ligeramente al aumentar el tiempo de envejecimiento.

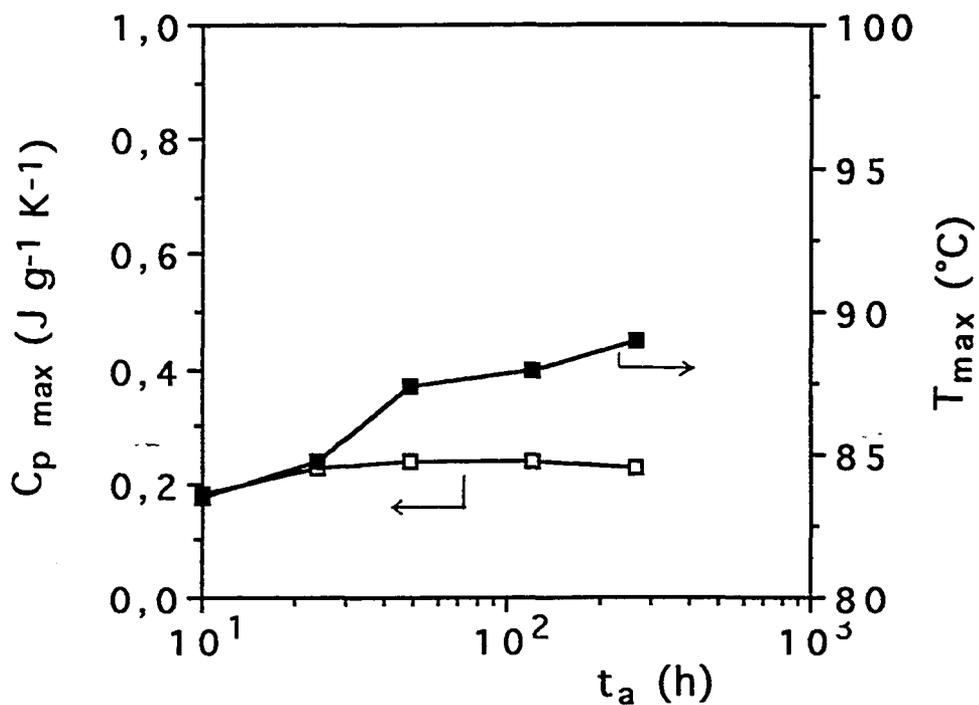


Figura 107. $C_{p,max}$ y T_{max} para el pico P^*_1 del PETP del 32% de cristalinidad y $T_a = 60^\circ\text{C}$ frente a t_a

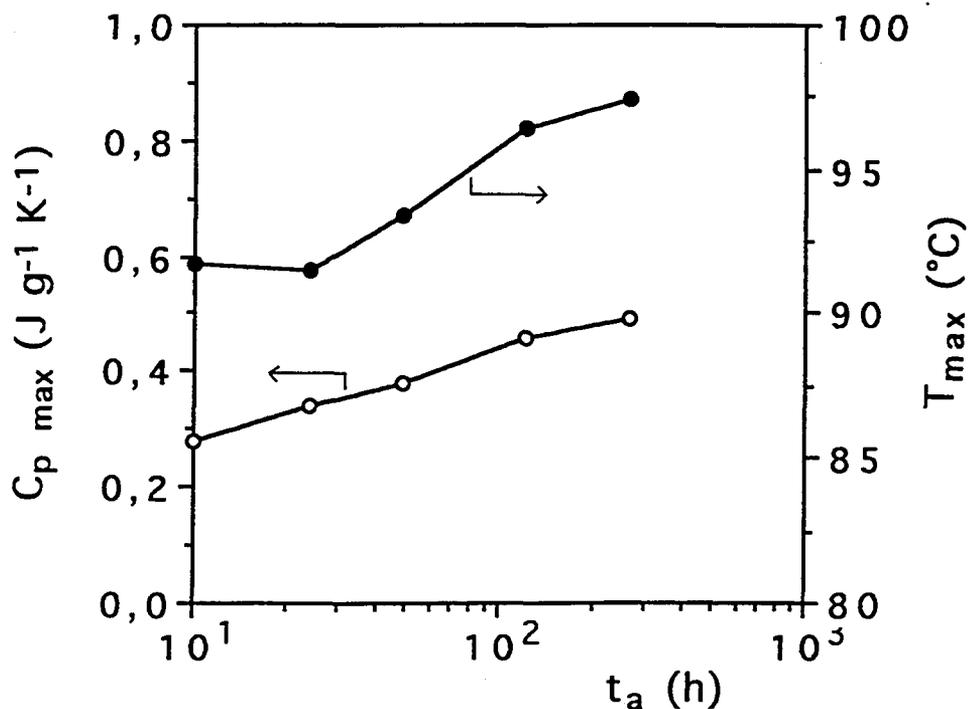


Figura 108. $C_{p,max}$ y T_{max} para el pico P^*_2 del PETP del 32% de cristalinidad y $T_a = 60^\circ\text{C}$ frente a t_a

10.2.4. TEMPERATURA DEL MÁXIMO DEL PICO ENDOTÉRMICO

Los valores correspondientes a la temperatura del máximo de los picos endotérmicos tanto para el PETP del 12% como del 32% de cristalinidad se dan en el Apéndice 2.

La representación de dichos valores frente al tiempo de envejecimiento para el PETP del 12% de cristalinidad se pueden ver en las figuras 109 y 110 para los picos P_1 y P_2 respectivamente.

De dichas figuras se puede observar:

* La temperatura del máximo para el pico P_1 y para T_a de 50 y 60°C aumenta con t_a hasta aproximadamente 120 y 48 h respectivamente, para disminuir a continuación. Para T_a de 63 y 65°C los valores de T_{max} tienden a aumentar con t_a .

* Los valores de T_{max} para el pico P_2 tienden a aumentar con t_a sea cual sea t_a . Para $T_a = 65^\circ\text{C}$ dichos valores son prácticamente constantes. En comparación con el pico P_1 , la variación que experimenta la T_{max} del pico P_2 con t_a es mayor.

La representación de T_{max} frente al tiempo de envejecimiento para el PETP del 32% de cristalinidad se dan en las figuras 107 y 108 para los picos P^*_1 y P^*_2 respectivamente.

* Como puede observarse, tanto para el pico P^*_1 como para el pico P^*_2 existe un aumento de la temperatura del máximo con t_a , aunque dicho aumento es mucho mayor para P^*_2 que para P^*_1 .

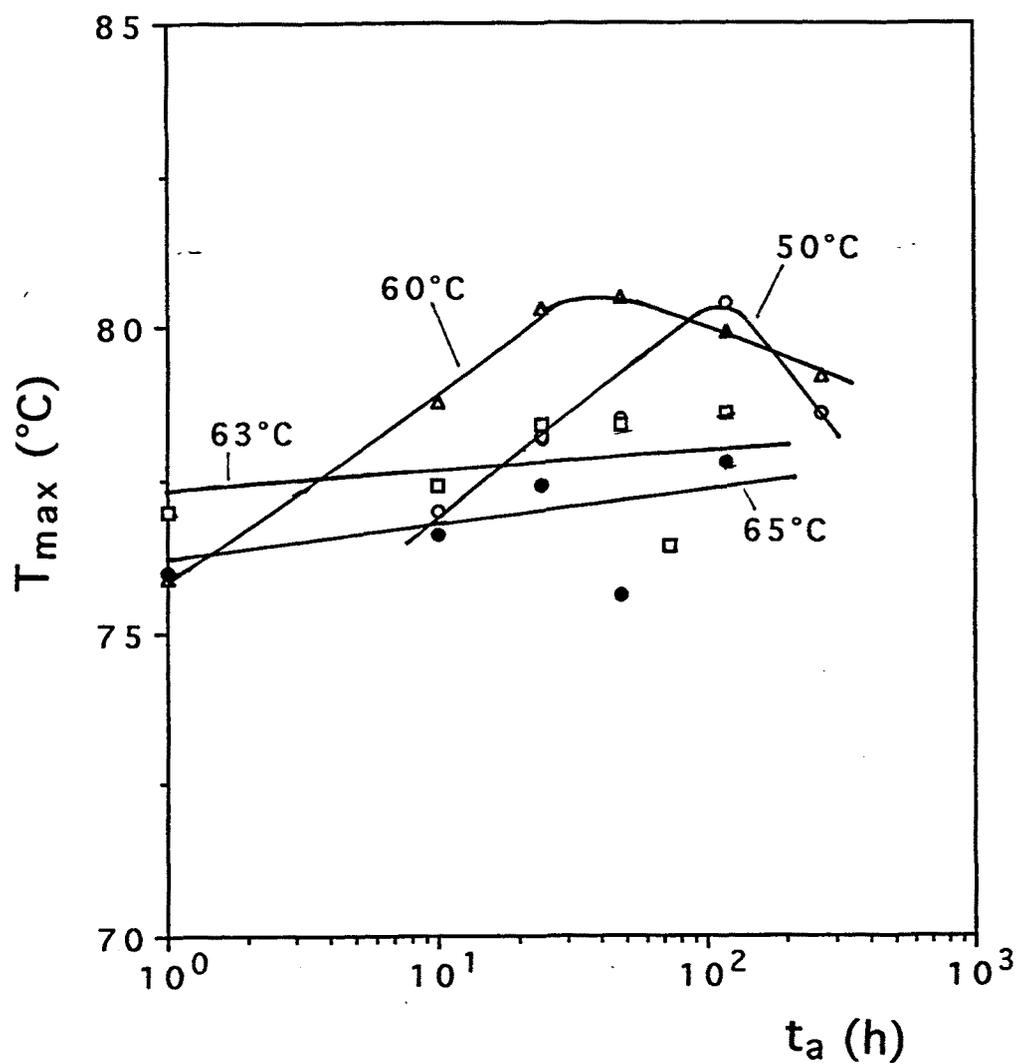


Figura 109. T_{max} frente a t_a del pico P_1 para el PETP del 12% de cristalinidad y las T_a que se indican

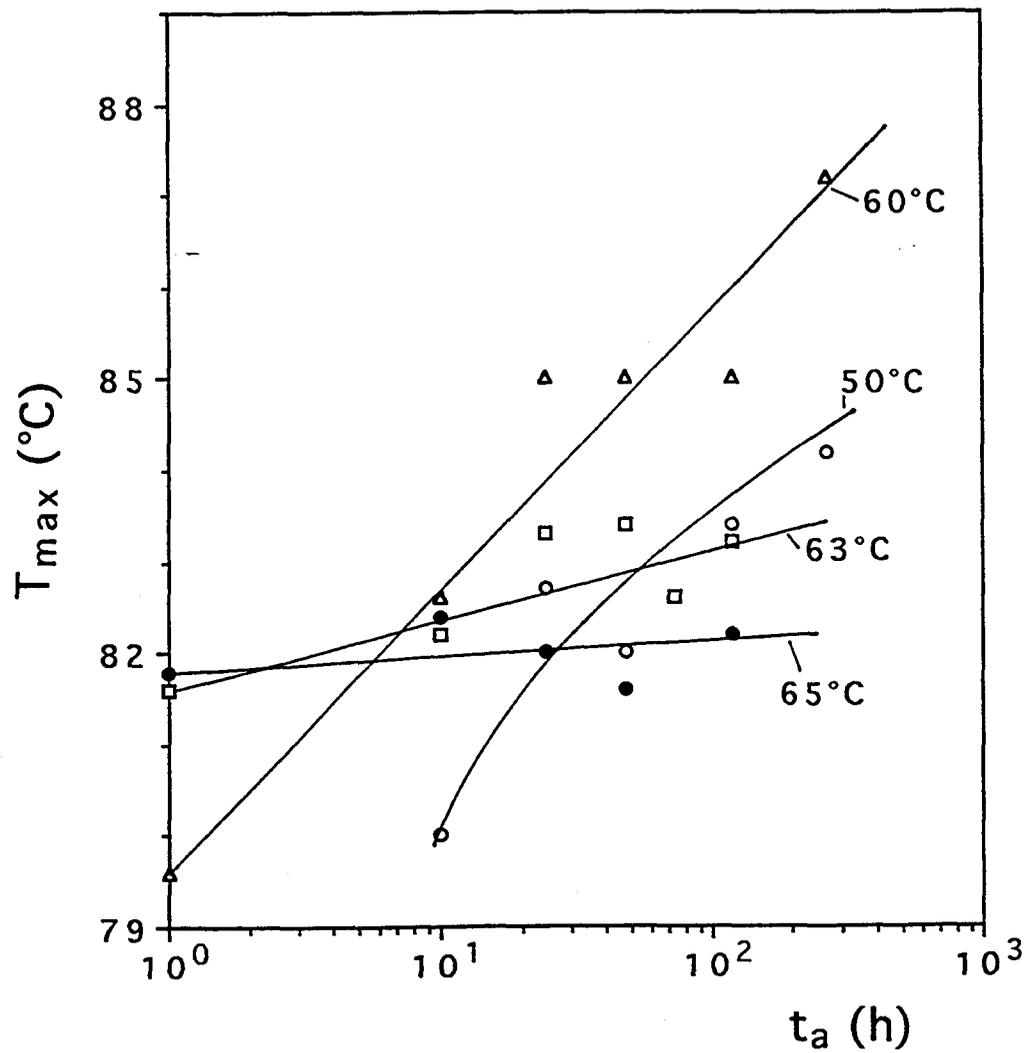


Figura 110. T_{\max} frente a t_a del pico P_2 para el PETP del 12% de cristalinidad y las T_a que se indican

10.3. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

La interpretación de los resultados obtenidos se puede realizar en base a los estudios sobre la estructura y la morfología del PETP realizados por otros autores (Groeninckx, 1976; Fontaine et al., 1982; Imai et al., 1982; Lin y Koenig, 1983; Schick, 1988; Pastor et al., 1989; Santa Cruz et al., 1991; Caglio et al., 1993). De acuerdo con Groeninckx (Groeninckx, 1974) el PETP semicristalino de baja cristalinidad puede presentar la siguiente morfología:

* Las lamelas cristalinas y las regiones interlamelares amorfas que constituyen las esferulitas. Las regiones interlamelares están formadas por plegamientos irregulares de las cadenas de polímero, finales de cadena, cadenas de polímero incorporadas en varias cadenas y material residual procedente de la polimerización del polímero y que queda atrapado cuando este cristaliza. Esta región amorfa que se encuentra fuertemente impedida en lo que respecta a su movilidad es lo que denominaremos la región amorfa INTRAESFERULITICA.

* La zona amorfa entre las esferulitas que esta constituida por cadenas en estado desordenado o de ovillo al azar. Esta zona amorfa presenta una mayor movilidad y la denominaremos región amorfa INTERESFERULITICA.

La existencia de dos partes amorfas distintas dentro del PETP semicristalino, con distinta movilidad, conlleva el que la respuesta de ambas regiones amorfas frente al proceso del envejecimiento físico sea distinta.

Se ha señalado por distintos autores que en el PETP de baja cristalinidad (12%), al haber sido cristalizado a una temperatura de cristalización baja y durante un período de tiempo de cristalización muy corto, el crecimiento de las esferulitas no es completo (Illers y Breuer, 1963; Groeninckx, 1976; Illers, 1971; Benatmane, 1991; Vigier y col, 1992; Santa-Cruz et al., 1991). Esto comporta que en el PETP de baja cristalinidad existe una región amorfa interesferulítica importante y una región amorfa intraesferulítica muy restringida. El

fenómeno del envejecimiento físico en ambas partes da como resultado la aparición de los dos picos endotérmicos señalados como P_1 y P_2 .

El pico P_1 presenta un valor de la temperatura correspondiente al máximo, T_{\max} , entre 76 y 80°C, estos valores se encuentran en la zona de transición vítrea del PETP amorfo ($T_g = 77^\circ\text{C}$). Este pico se asocia a la relajación estructural de la región amorfa interesferulítica ya que es el que presenta un valor de $C_{p, \max}$ mayor lo cual indica que se trata de una región amorfa de mayor movilidad.

El pico P_2 presenta un valor de T_{\max} entre 80 y 87°C más cercanas a la zona de la transición vítrea del PETP con un grado de cristalinidad del 32% ($T_g = 92^\circ\text{C}$). Este pico se asocia a la relajación estructural de la región amorfa intraesferulítica, ya que su valor de $C_{p, \max}$ es menor dado que esta región es la que presenta menor movilidad.

La superposición de ambos procesos de relajación, el de la zona interesferulítica y el de la zona intraesferulítica, origina la aparición y superposición de los picos P_1 y P_2 . Un esquema de dicho proceso se puede apreciar en la figura 111.

En el PETP con un 32% de cristalinidad que se ha cristalizado a más alta temperatura durante un mayor tiempo de cristalización, las esferulitas que se han formado a partir de los núcleos existentes crecen, de forma que tienden a ocupar todo el volumen existente en el material, esto reduce la región amorfa interesferulítica con lo que la relajación estructural de esta parte amorfa es lo suficientemente pequeña para que de como resultado la aparición de un pequeño hombro que es el que denominamos el pico P^*_1 .

Para este grado de cristalinidad las zonas amorfas intraesferulíticas son mayores que las interesferulíticas y la relajación estructural en las zonas amorfas intraesferulíticas son las que originan el pico P^*_2 .

La zona amorfa entre las lamelas, con una longitud que oscila entre 5-10 nm (Ezquerro y col, 1994) es una zona que presenta una baja movilidad dado que las cadenas amorfas se encuentran impedidas en su movimiento por la presencia de lamelas vecinas, esto hace que el pico P^*_2 presente una menor intensidad que el pico P_1 .

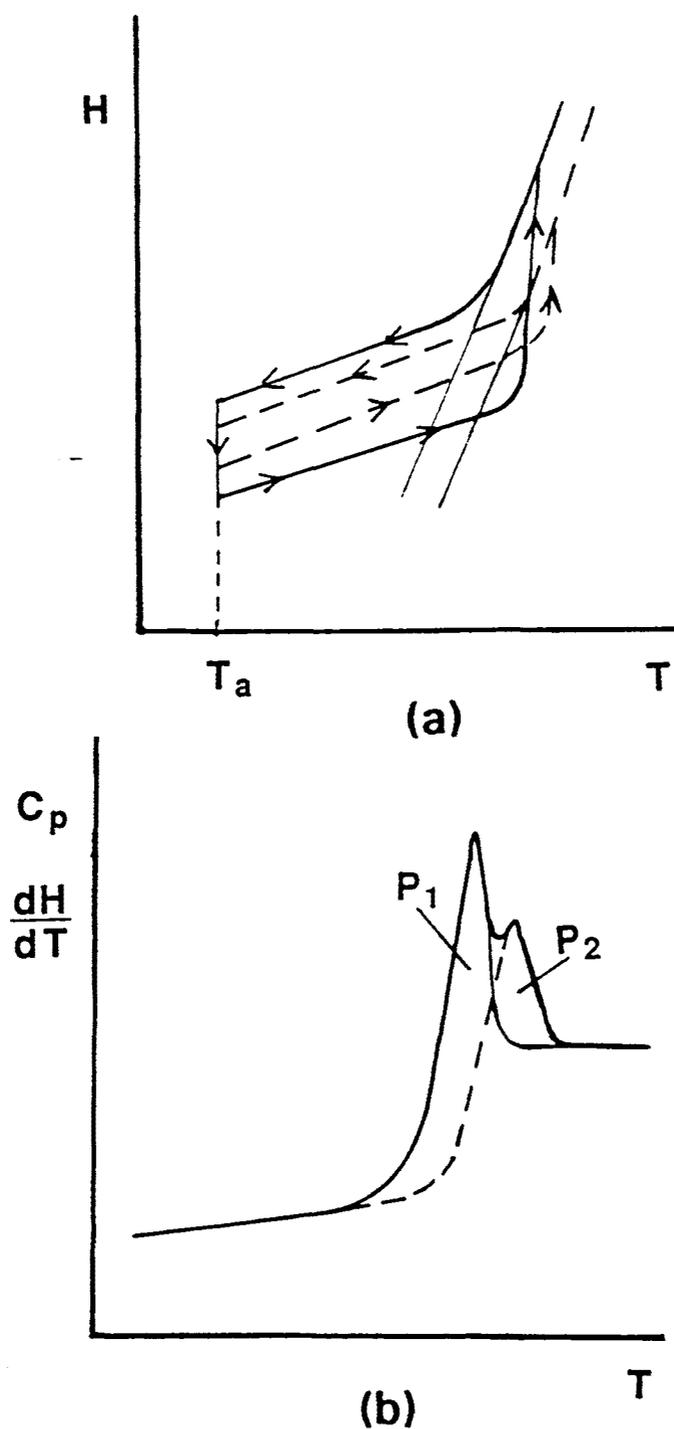


Figura 111. Esquema de la representación de a) entalpía frente a la temperatura y b) C_p frente a la temperatura, donde se ilustran los dos procesos de relajación correspondientes a las dos distintas regiones amorfas (inter e intraesferulítica) que dan lugar a la aparición de dos picos de relajación (P_1 y P_2)

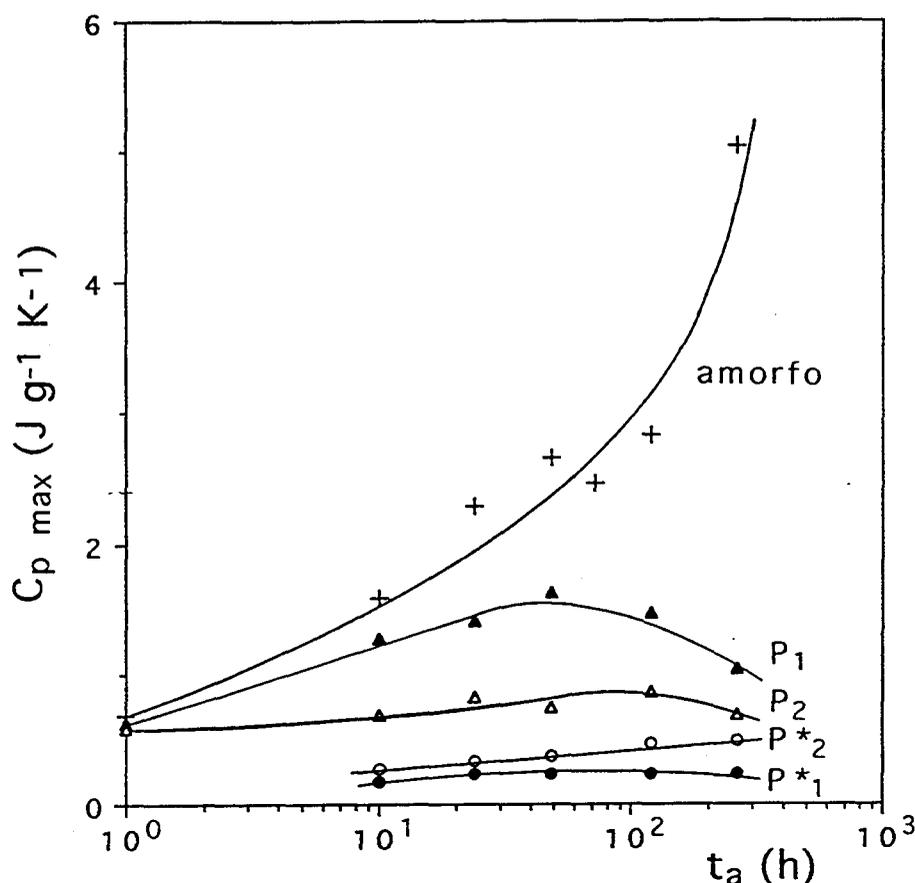


Figura 112. Dependencia de $C_{p,max}$ con t_a para el PETP amorfo (+); PETP del 12% de cristalinidad: P₁ (▲) y P₂ (Δ) y PETP del 32% de cristalinidad: P*₁ (○) y P*₂ (○)

En la figura 112 se ha representado los valores de $C_{p,max}$ frente al tiempo de envejecimiento para la temperatura de envejecimiento de 60°C, para el PETP semicristalino del 12% (picos P₁ y P₂), el PETP semicristalino de 32% (picos P*₁ y P*₂), así como para el PETP amorfo que ha seguido el mismo tratamiento térmico que el PETP semicristalino tras ser enfriado bruscamente en nitrógeno líquido (Montserrat y Cortés, 1986).

Como se ha señalado anteriormente existe una diferencia de comportamiento entre el PETP amorfo, el PETP del 12% y el PETP del 32% de cristalinidad. En el PETP amorfo las cadenas de polímero presentan la movilidad característica de un polímero amorfo, por lo que los valores de $C_{p,max}$ aumentan con t_a lo mismo que sucede con la relajación de entalpía.

En el PETP del 32% de cristalinidad, los valores de $C_{p,max}$ son mucho menores que

los del polímero amorfo tanto para el pico P^*_1 como para P^*_2 presentando una variación mucho menor que en el PETP amorfo.

La respuesta que presenta el PETP del 12% de cristalinidad respecto al PETP amorfo varía ya que en aquel, a t_a mayores que ≈ 48 h, los valores de $C_{p,max}$ tienden a disminuir contrariamente a lo que ocurre en el PETP amorfo para el cual los valores de $C_{p,max}$ aumentan con t_a .

Como se ha puesto de manifiesto en algunos estudios realizados en el PETP semicristalino, el tratamiento a temperaturas inferiores a T_g genera la aparición de núcleos cristalinos en el dominio amorfo interesferulítico del material (Illers, 1971). La aparición de estos dominios cristalinos no hacen variar el contenido de cristalinidad del polímero pero si podrían afectar a la movilidad de la zona amorfa interesferulítica de forma que se produjese una disminución de la relajación estructural de dicha zona amorfa del material.

En los estudios de microdureza (Baltá-Calleja y col, 1993) realizados en el PETP amorfo envejecido a temperatura ambiente durante 1 año y posteriormente cristalizado a distintas temperaturas de cristalización y a distintos tiempos de cristalización, se pone de manifiesto que en el polímero envejecido se produce un orden molecular que produce un aumento de la microdureza cosa que no ocurre en el polímero no envejecido. Se ha señalado que el tipo de orden que se produce es la paralelización de los anillos benzénicos que reducen la movilidad de los segmentos de cadena; esto equivaldría a un lento mecanismo de nucleación por debajo de T_g que vendría acompañado por un aumento en la microdureza del material.

En los estudios realizados en el PETP amorfo (Montserrat y Cortés, 1986 y 1988) mediante DSC, no se ha podido constatar este hecho debido a que no se observa que disminuya ni el valor de la entalpía de relajación ni el valor de la capacidad calorífica del máximo del pico endotérmico de relajación. La disminución de la $C_{p,max}$ en el PETP con un bajo grado de cristalinidad, puede indicar que se produce una disminución de la movilidad de las zonas amorfas del material para T_a superiores a 60°C y t_a superiores a 48 h,

y dado que este proceso solo se produce en el material semicristalino parece que la cristalinidad favorezca algún proceso de aumento de la nucleación o efecto similar, que no se produce cuando el material es completamente amorfo.

BIBLIOGRAFÍA

- Ania F., Martinez-Salazar J., Baltá-Calleja F.J. *J. Mat. Sci.* **24** (1989) 2934.
- Baltá-Calleja F.J., Santa Cruz C., Asano T. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **31** (1993) 557.
- Belana J., Pujal M., Colomer P., Montserrat S. *Polymer* **29** (1988) 1738.
- Benatmane A., "Etude du vieillissement physique du poly(ethylene terephthalate) amorphe et semi-cristaline" Tesis Doctoral, INSA, Lyon, 1991.
- Boyd R.H. *Polymer* **26** (1985) 323.
- Boyer R.F. *J. Macromol. Sci., Phy.* **B8** (1973) 503.
- Cagiao M.E., Baltá Calleja F.J., Vanderdonck C. y Zachmann H.G. *Polymer* **34** (1993) 2024.
- Ezquerro T.A., Baltá-Calleja F.J., Zachmann H.G. *Polymer* **35** (1994) 2600.
- Fontaine F., Ledent J., Groeninckx G. y Reynaers H. *Polymer* **23** (1982) 185.
- Groeninckx G., Reynaers H. y Berghmans H. *Polymer* **15** (1974) 61.
- Groeninckx G., Berghmans H., Smetss G. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **14** (1976) 459.
- Hoffman J.D. *SPE Trans.* **4** (1964) 1.
- Illers K.H. y Breuer H. *J. Coll. Sci.* **18** (1963) 1.
- Illers K.H. *Kolloid Z.Z. Polym.* **245** (1971) 393.
- Illers K.H. *Polymer Bulletin* **15** (1986) 265.
- Imai M., Mori K., Mizukami T., Kapi K. y Kanaya T. *Polymer* **33** (1992) 4451.
- Lin S.B. y Koenig J.L. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **21** (1983) 2365.
- Montserrat S., Cortés P. *Anales de Química* **82A** (1986) 499.
- Montserrat S., Cortés P. *Makromol. Chem., Macromol Symp.* **20/21** (1988) 389.
- Pastor J.M., Gonzalez A. y De Saja J.A. *J. Appl. Poly. Sci.* **38** (1989) 2283.
- Santa Cruz C., Baltá Calleja F.J., Zachmann H.G., Stribeck N. Asano T. *J. Poly. Sci., Poly. Phys.* **29** (1991) 819.
- Santa Cruz C., Stribeck N., Zachmann H.G. y Baltá Calleja F.J. *Macromolecules* **24** (1991) 5980.
- Schick C., Fabry F., Schnell U., Stoll G., Deutschbein L. y Mischok W. *Acta Polymerica* **39** (1988) 705.

Schick C., Wigger J., Mischok W. *Acta Polymerica* **41** (1990) 137.

Struik L.C.E., "Physical aging of amorphous Polymers and other Materials" Elsevier, Amsterdam. (1978).

Struik L.C.E. *Polymer* **28** (1987) 1521.

Struik L.C.E. *Polymer* **28** (1987) 1534.

Vigier G., Tatibouet J., Benatmane A., Vassoille R. *Colloid & Polym. Sci.* **270** (1992) 1182.

Vigier G., Tatibouet J. *Polymer* **34** (1993) 4253.

Wunderlich B. "Macromolecular Physics" Volumen 2, Academic Press, New York, **Cap 7.** (1976).

PARTE V

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha estudiado el efecto de la estructura química en la relajación estructural de varios poliésteres lineales amorfos derivados del ácido tereftálico y isoftálico, mediante la calorimetría diferencial de flujo de calor. También se ha estudiado la influencia de la cristalinidad en la relajación entálpica del PETP semicristalino.

A continuación se exponen las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo:

1.- Los análisis por DSC y TG de los poliésteres amorfos en un intervalo amplio de temperaturas dan los siguientes resultados:

1.1.- Todos los poliésteres degradan en un rango similar de temperaturas, a partir de los 300°C.

1.2.- Todos los poliésteres presentan una variación en la capacidad calorífica en el sentido endotérmico correspondiente a la transición vítrea. A excepción del PDPT, los otros poliésteres presentan el denominado "pico superior", y parece existir una relación entre la anchura de la transición vítrea y la aparición y magnitud del pico superior.

1.3.- Todos los poliésteres, a excepción del PETP, son amorfos, no observándose la cristalización del material por calentamiento a partir del vidrio. El PETP presenta pico de cristalización y pico de fusión por calentamiento del material a partir del estado vítreo.

2.- En todos los poliésteres amorfos sometidos a envejecimiento físico a temperaturas inferiores a la T_g se observa la aparición del pico endotérmico característico del proceso de relajación.

2.1.- Para todas las T_a y t_a utilizados, el pico se encuentra superpuesto a la T_g a excepción del PDPT que para T_a y t_a bajos el pico endotérmico no se encuentra muy bien definido.

2.2.- El pico endotérmico crece en magnitud, y la temperatura correspondiente al máximo, T_p , se desplaza a temperaturas superiores al aumentar t_a .

3.- La representación de la entalpía de relajación, ΔH , frente al $\log t_a$ para estos materiales presenta un comportamiento no lineal dentro del rango de t_a utilizados y se pueden destacar como características importantes:

3.1.- A $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$ los valores de ΔH son en orden decreciente: PPIP, PPTP y PETP.

3.2.- A $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$ los valores de ΔH son en orden decreciente: PPIP, PPTP, PETP y PDPT. Para esta temperatura el PPIP adquiere los valores correspondientes al equilibrio para $t_a \approx 48\text{h}$ y el PPTP para $t_a \approx 240\text{h}$.

3.3.- A $T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$ los valores de ΔH son en orden decreciente: PDPT y PETP. El PETP para $t_a \approx 240\text{h}$ adquiere las configuraciones de equilibrio. En el PPIP y el PPTP ΔH , para cualquier t_a , ya adquiere los valores del equilibrio.

4.- El cálculo de la entalpía de relajación máxima, ΔH_∞ , de forma teórica conduce a la obtención de valores mayores que los obtenidos experimentalmente.

5.- La evolución de T_p respecto a $\log t_a$ manifiesta un comportamiento similar al de ΔH frente al $\log t_a$; T_p exhibe un comportamiento no lineal en el rango de t_a considerado, de forma que cuando el polímero ha adquirido los valores de ΔH correspondientes al equilibrio, el valor de T_p permanece constante.

6.- La aplicación del modelo de un único parámetro permite el cálculo de un tiempo de relajación efectivo para cada estado del vidrio que es función de la temperatura y de la estructura. Dicho modelo conduce a las siguientes conclusiones:

6.1.- Para las tres T_a utilizadas y para un mismo valor de δ o $\phi(t_a)$, el valor de τ_{ef} aumenta en orden creciente: PPIP, PPTP, PETP y PDPT. Este aumento de los tiempos de relajación implica que las velocidades de relajación, $1/\tau_{ef}$, seguirán la misma cadencia de

forma que la disminución de la velocidad de relajación será en el siguiente orden: PPIP, PPTP, PETP y PDPT.

6.2.- El modelo de un único parámetro da una buena descripción de la relajación estructural en el PPIP, el PPTP y en el PETP para $T_a = T_g - 27^\circ\text{C}$ y $T_a = T_g - 15^\circ\text{C}$, tal como se desprende de los valores de $1/\tau_{ef}$ teóricos calculados mediante la ecuación de Petrie. No obstante se observan desviaciones considerables para valores de T_a próximos a la T_g ($T_a = T_g - 9^\circ\text{C}$) y en el PDPT donde los valores experimentales difieren considerablemente de los valores teóricos para ambas T_a .

7.- La evaluación de los parámetros cinéticos lleva a las siguientes conclusiones:

7.1.- La energía de activación, Δh^* , obtenida a partir de los valores de T_f calculada a partir de las curvas obtenidas a distintas velocidades de enfriamiento, se observa que varía de un poliéster a otro en orden decreciente: PDPT, PETP, PPTP y PPIP. El cálculo de la energía de activación aparente, Δh_{ap} , a partir del modelo de Petrie conduce a unos valores inferiores a las obtenidas por el método anterior, y en el caso del PDPT a un valor que se encuentra por debajo del obtenido en el PPTP, este resultado corrobora el hecho de que en este poliéster, dado que presenta una amplia distribución de tiempos de relajación, la aplicación de este modelo conduce a errores.

7.2.- El cálculo del factor preexponencial, $\ln A$, conduce a valores que están relacionados con los valores de Δh^* , ya que existe una relación lineal entre ambos parámetros.

7.3.- El parámetro de estructura o de no-linealidad, x , calculado a partir del modelo multiparámetro KAHR, mediante el método del desplazamiento de picos, varía para los distintos poliésteres en orden decreciente: PPIP, PPTP, PETP y PDPT. Se constata la relación inversa que existe entre la energía de activación y este parámetro.

7.4.- El parámetro de no-exponencialidad, β , estimado a partir de los ciclos

intrínsecos, varía para los poliésteres en la misma forma que lo hace el parámetro x .

8.- La determinación de los parámetros cinéticos pone de manifiesto que un aumento de la velocidad de relajación se relaciona con una disminución de Δh^* y un incremento de x y de β .

9.- La estructura química de la cadena polimérica afecta la cinética de la relajación estructural. En los poliésteres con el grupo propilen, se observa que la introducción del grupo metilo en la cadena alifática conduce a un aumento de la velocidad de relajación, y a la vez a una disminución de la energía de activación. Asimismo, parece que la introducción del grupo isoftalato conduce también a un ligero aumento de la velocidad de relajación para $T_a \ll T_g$ y que este efecto disminuye a T_a cercanas a T_g . La presencia de un doble grupo propilen conduce a una evidente disminución en la velocidad de relajación.

10.- Se ha observado también una relación entre la velocidad de relajación y la entropía configuracional y el parámetro de solubilidad, que determinan las fuerzas intra e intermoleculares respectivamente, en los poliésteres estudiados.

10.1.- El PDPT es el polímero con el menor valor de S_c , es el polímero con más fuerzas intramoleculares y presenta la velocidad de relajación menor, una x y β menores y una Δh^* mayor.

10.2.- El PETP es el polímero con un mayor valor de δ , por lo tanto es el que presenta mayores interacciones intermoleculares siendo sus valores de la velocidad de relajación, x y β mayores que en el PDPT y menores que en el PPIP y el PPTP.

10.3.- En el PPIP y en el PPTP al tener valores de δ inferiores a los otros poliésteres y valores de S_c superiores al PDPT son los que presentan menores interacciones inter y

intramoleculares por lo que sus velocidades de relajación, α y β son las más elevadas y los que presentan un menor valor de Δh^*

11.- Las curvas DSC del PETP semicristalino sin tratamiento térmico previo, presentan las siguientes características:

11.1.- Aparición, tanto en el PETP del 12% como del 32% de cristalinidad, de un solo valor de T_g .

11.2.- El valor de T_g del PETP (32%) es superior al del PETP (12%) que presenta un valor similar al polímero amorfo. ΔC_p del PETP (32%) es mucho menor que en el PETP (12%).

12.- El análisis por DSC del PETP semicristalino sometido a envejecimiento físico a temperaturas inferiores a T_g da como resultado:

12.1.- El PETP del 12% de cristalinidad presenta la aparición de dos picos endotérmicos de relajación: P_1 y P_2 . La temperatura a la que aparece P_1 es inferior a la temperatura a la que aparece P_2 . La intensidad del pico P_1 es superior a la del pico P_2 . Teniendo en cuenta la morfología del PETP de baja cristalinidad, los picos P_1 y P_2 se pueden atribuir a la región amorfa interesferulítica y a la región amorfa interlamelar respectivamente.

12.2.- El PETP de 32% de cristalinidad presenta la aparición de dos picos endotérmicos de relajación: P_1^* y P_2^* . La temperatura a la que aparece P_1^* es inferior a la que aparece P_2^* . La intensidad del pico P_2^* es superior a la del pico P_1^* que aparece como un hombro. El origen de estos dos picos se atribuye también a la presencia de dos regiones amorfas aunque en este caso predomina la región amorfa interlamelar cuya relajación origina el pico P_2^* .

13.- El análisis de la $C_{p,max}$ y de la T_{max} para los picos que aparecen en el PETP semicristalino nos lleva a las siguientes conclusiones:

13.1.- La $C_{p,max}$ del PETP del 12% de cristalinidad presenta tanto para el pico P_1 como para el pico P_2 un aumento con $\log t_a$ pasando por un valor máximo para disminuir a continuación, para algunas de las T_a . T_{max} , para el pico P_1 presenta un comportamiento similar a $C_{p,max}$.

13.2.- $C_{p,max}$ para el PETP del 32% de cristalinidad y para el pico P_2^* tiende a aumentar con $\log t_a$ mientras para el pico P_2^* se mantiene constante. T_{max} para ambos picos aumenta con $\log t_a$.

13.3.- El distinto comportamiento entre la evolución de $C_{p,max}$ y T_{max} del PETP semicristalino de 12% y del amorfo podría indicar que la existencia de un bajo contenido de cristalinidad favorecería que en la muestra de PETP semicristalino, al ser envejecida isotérmicamente a temperaturas relativamente altas, se produjese algún proceso por el cual se limitase la movilidad molecular y en consecuencia disminuyese la relajación estructural.

14.- El envejecimiento físico del PETP de bajo contenido en la cristalinidad contribuye a un mejor conocimiento de la naturaleza de la doble transición vítrea en este polímero. Esta técnica puede extenderse al estudio de otros polímeros semicristalinos que presenten dos zonas amorfas, una interesferulítica y otra intraesferulítica o interlamelar.

15.- El presente trabajo abre nuevas perspectivas en el estudio de la relajación de entalpía de materiales amorfos ya que ésta puede describirse mediante tres parámetros cinéticos (Δh^* , x y β), relacionados con la velocidad de relajación, siendo dichos parámetros cinéticos sensibles a los cambios de la estructura química de la cadena polimérica.

APÉNDICES

APÉNDICE 1. Valores de la entalpía de relajación, ΔH , y de la temperatura del pico endotérmico, T_p , de los poliésteres amorfos.

PIIP

t_a (h)	50°C		60°C		68°C	
	ΔH (Jg ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	T_p (°C)
0.25	0.40	81.20	0.85	81.55	1.00	81.93
0.50	0.50	81.30	1.10	81.60	1.20	82.50
0.75	0.70	80.75	1.30	81.60	1.20	82.70
1.0	1.10	81.00	1.65	82.35	1.30	82.85
10.0	2.00	82.40	2.80	83.55	1.30	82.70
24.0	2.60	83.50	2.95	84.15	1.30	82.75
48.0	3.30	83.60	3.25	84.95	1.05	82.55
120.0	3.60	84.95	3.10	84.45	1.15	82.50
240.0	3.70	86.45	3.50	85.10	---	---
480.0	4.30	87.05	3.40	85.40	---	---

PPTP

t_a (h)	68°C		80°C		86°C	
	ΔH (Jg ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	T_p (°C)	ΔH (Jg ⁻¹)	T_p (°C)
0.25	---	---	0.55	98.90	0.85	99.05
0.50	---	---	0.75	98.80	1.00	99.35
0.75	0.50	99.15	1.05	99.15	1.00	99.60
1.0	0.60	98.80	1.20	99.80	1.20	99.80
10.0	1.35	99.65	1.90	101.30	1.25	100.35
24.0	1.65	100.45	1.90	100.85	0.80	100.40
48.0	2.15	101.20	2.35	101.90	1.05	100.20
120.0	2.25	102.40	2.35	102.45	1.35	99.90
240.0	3.25	103.05	2.90	103.35	---	---
480.0	3.10	103.40	2.75	102.45	---	---

PETP

t_a (h)	50°C		60°C		68°C	
	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$
0.25	---	---	---	---	0.70	84.85
0.50	---	---	0.55	84.10	0.80	83.95
0.75	---	---	0.70	83.70	0.90	85.00
1.0	---	---	0.90	83.40	1.10	85.20
10.0	0.95	83.83	1.60	85.70	1.55	85.55
24.0	1.25	84.11	1.90	86.40	1.90	87.10
48.0	1.55	84.67	2.20	86.70	1.85	87.00
120.0	1.85	85.17	2.30	86.90	2.10	87.80
240.0			2.75	88.50	2.25	86.70
480.0	2.35	86.20	3.25	89.40	---	---

PDPT

t_a (h)	10°C		16°C	
	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$
0.50	0.80	31.10	0.90	31.50
1.0	1.00	30.00	1.20	31.60
2.0	1.20	30.50	1.40	32.80
5.0	1.60	31.00	1.80	34.20
10.0	1.90	31.90	1.90	35.60
24.0	2.40	33.10	2.00	40.80
48.0	2.80	32.70	2.10	41.00
72.0	3.00	34.50	2.70	43.00
96.0	3.20	36.00	3.00	41.00
168.0	3.00	40.10	---	---

APÉNDICE 2. Valores de la capacidad calorífica máxima y de la temperatura del máximo del PETP semicristalino y amorfo.

t_a (h)	PETP 12% $T_a = 50^\circ\text{C}$			
	P_1		P_2	
	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$
10	0,67	77,0	0,53	80,0
24	0,77	78,2	0,60	82,7
48	1,02	78,5	0,73	82,0
120	1,13	80,4	0,83	83,4
264	2,03	78,6	0,75	84,2

t_a (h)	PETP 12% $T_a = 60^\circ\text{C}$			
	P_1		P_2	
	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$
1	0,63	75,9	0,58	79,6
10	1,27	78,8	0,68	82,6
24	1,42	80,3	0,82	85,0
48	1,62	80,5	0,74	85,0
120	1,46	79,9	0,86	85,0
264	1,03	79,2	0,69	87,2

t_a (h)	PETP 12% $T_a = 63^\circ\text{C}$			
	P_1		P_2	
	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$
1	0,82	77,0	0,64	81,6
10	1,05	77,4	0,64	82,2
24	1,13	78,4	0,68	83,3
48	1,30	78,4	0,60	83,4
72	1,10	76,4	0,64	82,6
120	1,07	78,6	0,68	83,2

t_a (h)	PETP 12% $T_a = 65^\circ\text{C}$			
	P_1		P_2	
	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$
1	0,74	76,0	0,58	81,8
10	0,82	76,6	0,63	82,4
24	0,94	77,4	0,63	82,0
48	0,81	75,6	0,61	81,6
120	0,90	77,8	0,58	82,2

t_a (h)	PETP 32% $T_a = 60^\circ\text{C}$			
	P_1^*		P_2^*	
	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$
10	0,18	83,5	0,28	91,7
24	0,23	84,8	0,34	91,5
48	0,24	87,4	0,38	93,4
120	0,24	88,0	0,46	96,4
264	0,23	89,0	0,49	97,4

t_a (h)	PETP 3% T_a (°C)	
	$C_{p,\max}(\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1})$	$T_{\max}(\text{°C})$
1	0,68	79,2
10	1,59	81,5
24	2,29	82,8
48	2,65	83,5
120	2,83	83,9
264	5,04	84,3