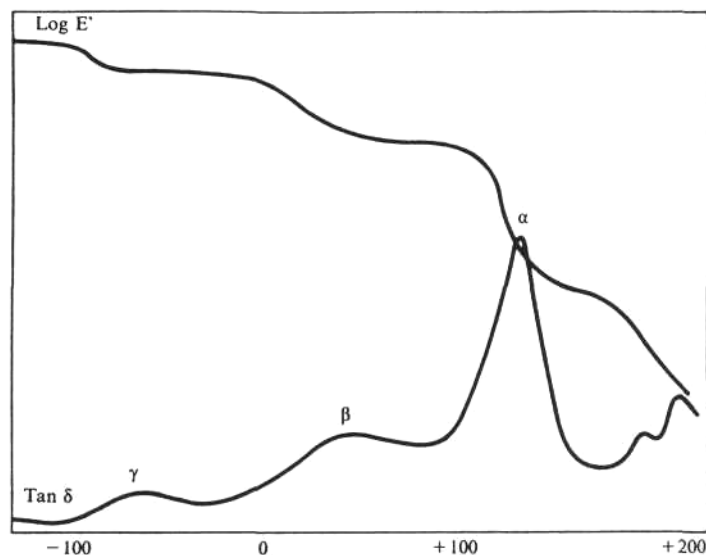


**VIII. ANÁLISIS TÉRMICO DINAMOMECÁNICO (DMTA)  
DE POLI( $\alpha$ -ALQUIL- $\beta$ -L-ASPARTATOS)S**

## 8.1. Introducción y antecedentes

En este capítulo se expone el estudio sobre las propiedades dinamomecánicas, en un amplio rango de temperaturas, de una serie de poli( $\alpha$ -alquil- $\beta$ -L-aspartato)s con el fin de correlacionarlas con la constitución de la unidad repetitiva. Estudios de esta índole han sido realizados, por otros autores, en diferentes familias de polímeros (Hoff *et al.*, 1955; Hedvig, 1977; Watanabe *et al.*, 1985; McCrum *et al.*, 1991; Romero Colomer *et al.*, 1994). La serie aquí estudiada está constituida por poli( $\beta$ -L-aspartato)s con diferentes grupos alcoxicarbonilo en la cadena lateral. Las diferencias en cuanto a flexibilidad o a tamaño del grupo lateral deberán reflejarse en el comportamiento viscoelástico de cada miembro.

Los estudios dinamomecánicos en general tienen interés ya que permiten determinar los procesos de relajación asociados tanto a la cadena principal ( $\alpha$ ) como a movimientos de grupos laterales ( $\beta$ ,  $\gamma$ ). En la Figura 8.1 se representan a modo de ejemplo las curvas de DMTA características de un polímero semicristalino.



**Figura 8.1.** Curvas de DMTA características del poliestireno atáctico.

Hasta la fecha no se había efectuado nunca un análisis de la relajación estructural de los poli( $\beta$ -L-aspartato)s, en este sentido es interesante considerar los antecedentes existentes en otras dos familias de polímeros más estudiadas, los poli(L-glutamato)s y los poli(metacrilato)s. Los primeros constituyen una buena referencia considerando que, al igual que la serie de poli( $\beta$ -L-aspartato)s analizada en el presente estudio, se trata de polipéptidos cristalinos con la cadena principal en conformación helicoidal. En relación a los poli(metacrilato)s, si bien los polímeros que constituyen esta serie son de carácter amorfo, su cadena lateral es de idéntica constitución a la de los poli( $\beta$ -L-aspartato)s, pues en ambos casos el grupo alcóxicarbonilo está directamente unido a la cadena principal. Por el contrario los poli(L-glutamato)s tienen dos unidades metilénicas que separan el grupo éster de la cadena principal.

Los estudios dinamomecánicos realizados por Watanabe *et al.* (1985) y las medidas dieléctricas llevadas a cabo por Romero Colomer *et al.* (1994) en poli( $\gamma$ -*n*-alquil-L-glutamato)s, muestran que estos polímeros exhiben tres relajaciones características denominadas  $\gamma$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  en orden creciente de temperatura.

*Relajación  $\gamma$ .* Se ha atribuido a movimientos locales en los grupos alquilo de la cadena lateral debido a las posibles conformaciones que estos grupos pueden adoptar. En poli( $\gamma$ -*n*-alquil-L-glutamato)s esta relajación se sitúa a una temperatura cercana a  $-150^{\circ}\text{C}$  (110 Hz) con una energía de activación de 6-10 kcal/mol. Valores similares fueron obtenidos por Hoff *et al.* (1955) mediante estudios dinamomecánicos llevados a cabo en series de polimetacrilatos.

*Relajación  $\beta$ .* Se debe a movimientos globales del grupo lateral y tanto en poliglutamatos como en poliacrilatos, se debe al movimiento de rotación del grupo éster de la cadena lateral. La temperatura a la que se produce esta transición depende por tanto de la longitud y forma de la cadena lateral, pero también de las interacciones de este grupo lateral con las partes inmediatas adyacentes de la cadena principal. Es de esperar que a medida que aumenta la longitud de la cadena lateral, aumenta la temperatura a la cual se produce la relajación  $\beta$  ( $T_{\beta}$ )

y la energía de activación asociada al proceso. Sin embargo, ciertos autores constatan justamente el efecto contrario. En poli( $\gamma$ -*n*-alquil-L-glutamato)s, Watanabe *et al.* (1985), mediante medidas dinamomecánicas, han comprobado que  $T_{\beta}$  (110 Hz) decrece desde 0°C para el éster metílico hasta -37°C para el octílico. Romero Colomer *et al.* (1994) a partir de medidas dieléctricas han obtenido resultados equivalentes. Estos últimos argumentan que por analogía con la transición vítrea de la cadena principal en poli(acrilato)s y poli(metacrilato)s, la disminución en la temperatura a la cual se produce el máximo de la relajación  $\beta$  se explica considerando que parte de la cadena lateral ejerce un efecto plastificante en sus movimientos cooperativos, y comparan esta relajación con una transición pseudovítrea de las cadenas laterales. Otros autores (Hedvig, 1977; Mikhailov, 1958 y 1960) argumentan que al aumentar la longitud de la cadena lateral el pico  $\alpha$  es el que se desplaza y el pico  $\beta$  permanece prácticamente invariable con una energía de activación constante. Al aumentar el tamaño del grupo alquilo lateral el pico  $\alpha$  se desplaza hacia temperaturas más bajas de forma que puede acabar uniéndose con el pico  $\beta$ . En este caso se observa una sola señal amplia que corresponde a la suma de las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  y el aumento de energía de activación observado debe atribuirse a la suma de ambos procesos. En concreto Hoff *et al.* (1955), a partir de estudios dinamomecánicos llevados a cabo en polimetacrilatos, constatan que al aumentar la longitud de la cadena lateral en la serie metil, etil, *n*-propil y *n*-butil, la relajación  $\beta$  tiende a ser menos evidente y finalmente a desaparecer. Según estos autores la relajación  $\beta$  queda enmascarada debido a que la relajación  $\alpha$  se desplaza hacia temperaturas inferiores.

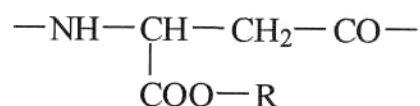
*Relajación  $\alpha$ .* Esta relajación aparece a temperaturas superiores y está asociada a movimientos conformacionales de segmentos de la cadena principal del polímero. Esta relajación está estrechamente relacionada con la transición vítrea del material. En el caso de polímeros en los cuales las cadenas principales están altamente ordenadas y no son posibles movimientos conformacionales, las relajaciones observadas a temperaturas superiores no corresponden estrictamente a transiciones vítreas en el sentido que tiene el término cuando se refiere a polímeros amorfos. Kajiyama *et al.* (1975a y b), a partir de medidas dinamomecánicas realizadas en poli( $\gamma$ -*n*-alquil-L-glutamato)s, asignan la relajación  $\alpha$  al

movimiento molecular térmico de la hélice  $\alpha$  en la región cristalina. Para los mismos polímeros Kakizaki *et al.* (1986) han detectado una relajación dieléctrica  $\alpha$  la cual ha sido asociada con el movimiento cooperativo entre ambas cadenas lateral y principal. Según Watanabe *et al.* (1985) la relajación  $a$  en poli(L-glutamato)s está causada por movimientos de traslación y rotación de las hélices de la cadena principal a lo largo del eje de la hélice. Esta transición sería sensible a la longitud de la cadena lateral ya que decrece drásticamente con el incremento de su longitud desde 185°C para el poli( $\gamma$ -metil-L-glutamato) hasta 45°C para el éster octílico, a una frecuencia de 110 Hz. Por tanto, la relajación  $\alpha$  depende del grado de cristalinidad y está fuertemente influida por la constitución del grupo lateral.

El efecto que produce el aumento de la longitud de la cadena lateral es similar al que produciría la adición de un plastificante y suele referirse a él como "plastificación interna". También ejerce influencia la forma que tiene el grupo lateral. Estudios realizados en polialquilmecrilatos (Hoff *et al.*, 1955) revelan que aunque haya grupos suficientemente largos como para que exista separación significativa entre cadenas, la rigidez debida a las ramificaciones desplaza el proceso  $a$  hacia temperaturas más elevadas. Ello ha sido constatado comparando los grupos *n*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo dentro de la serie de poli(alquilmecrilato)s.

Cuando el peso molecular decrece por debajo de 10.000, la concentración de grupos terminales de cadena es significativa. Dado que el empaquetamiento alrededor de los grupos terminales es menor que a lo largo de la cadena principal, el volumen libre aumenta significativamente, sin embargo por encima de este peso molecular crítico, la concentración de extremos de cadena y el volumen libre asociado a los mismos, es despreciable (McCrum *et al.*, 1991). En el presente estudio se ha trabajado con muestras de peso molecular muy superior al peso molecular crítico citado y por tanto, aunque se han estudiado muestras de diferente peso molecular, es de esperar que ello no influya en los procesos de relajación.

La serie de poli( $\beta$ -L-aspartato)s estudiada en este trabajo tiene como unidad repetitiva:



en donde R es el grupo alquilo. En la **Tabla 8.1** se especifican los polímeros estudiados.

**Tabla 8.1** Poli( $\alpha$ -alquil- $\beta$ -L-aspartato)s estudiados por DMTA.

Grupo Alquilo	-R	$M_v \cdot 10^{-5}$ <sup>a)</sup>	Polímero
<i>n</i> -Propilo	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	14,0	PAPLA
Isopropilo	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,4	PAIPLA
Isobutilo	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,5	PAIBLA
Isoamilo	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,7	PAIALA
Neopentilo	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,2	PANPLA
Ciclopentilo	-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	2,2	PACPLA
Ciclohexilo	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2,8	PACHLA
Bencilo <sup>b)</sup>	-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,1	PABLA

a) Pesos moleculares estimados mediante la ecuación viscosimétrica del poli( $\gamma$ -bencil- $\alpha$ -L-glutamato) (PGBLG) (Doty *et al.*, 1958).

b) Este derivado se ha estudiado junto con el PGBLG con fines comparativos.

## 8.2. Experimental

Las medidas dinamomecánicas se han realizado en un rango de temperaturas de  $-150^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$  a la frecuencia de 10 Hz y con una velocidad de calentamiento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Se han utilizado probetas rectangulares (2 cm x 1,2 cm x 0,25 cm). En todas las muestras se ha trabajado con una deformación prefijada de  $\pm 32 \mu\text{m}$  y en el modo de flexión en simple *cantilever*. El aparato de DMTA dispone de un marco de longitud libre de 2 mm en donde se amordaza la muestra mientras es sometida a un movimiento senoidal.

El modo de amordazar fue siempre el mismo. La muestra se situó de forma horizontal y centrada respecto a la situación del vastago que transmite el movimiento y del marco. El apriete de tuercas se inició en la mordaza central de tal manera que los dos tornillos queden igualmente sujetos, y se acabo en la mordaza lateral. El apriete de tuercas se hizo con un torque aplicando un par de fuerza de 35 cN·m. Se trabajo en todos los casos con un flujo de nitrógeno seco para garantizar que en el interior del aparato no existiera humedad.

En los casos en los que se han calculado las energía de activación asociadas a los procesos, se han efectuado medidas a 1, 5, 10 y 50 Hz de frecuencia.

Para calcular la energía de activación correspondiente a las tres relajaciones  $\gamma$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  se ha aplicado la ley de Arrhenius, en donde la energía de activación  $E_a$  se obtiene a partir de la pendiente de la representación lineal del logaritmo de la frecuencia ( $\ln f$ ) frente al inverso de la temperatura del máximo de  $\tan \delta$  ( $1/T$ ) (Wetton, 1985). Si bien es ampliamente aceptado un comportamiento tipo Arrhenius para las relajaciones  $\gamma$  y  $\beta$ , para la relajación  $\alpha$  se suele utilizar la relación de Williams-Landel-Ferry (WLF). Sin embargo en el presente trabajo se ha aplicado para la relajación  $\alpha$  la ley de Arrhenius, ya que se observa, un comportamiento lineal entre  $\ln f$  y  $1/T$ , dentro del intervalo de temperaturas empleado. Brouckere y Offergeld (1958) han observado también que la relajación  $\alpha$  para una serie de polimetacrilatos sigue la relación lineal  $\ln f-1/T$  en lugar de WLF.

Las muestras se prepararon en un accesorio para obtención de films de grosor constante (CTFM). Se utilizó un anillo espaciador de 250  $\mu\text{m}$ . El polvo de síntesis se situó entre dos discos de aluminio para evitar adherencias a la superficie pulida de metal del CTFM. Para evitar la degradación del polímero por sobrecalentamiento, se calentó desde 130°C hasta como máximo 200°C a una velocidad de 2°C/min, manteniendo una presión de 4 toneladas. De este modo se determinó para cada caso la temperatura ideal de reblandecimiento.

Mediante difracción de rayos X se ha comprobado que las muestras sometidas a ensayo dinamomecánico son cristalinas si bien existe una indeterminada proporción de amorfo que se aprecia en los diagramas como un halo difuso. Se ha comprobado también que la cristalinidad de las muestras antes y después del ensayo no presenta modificación apreciable.



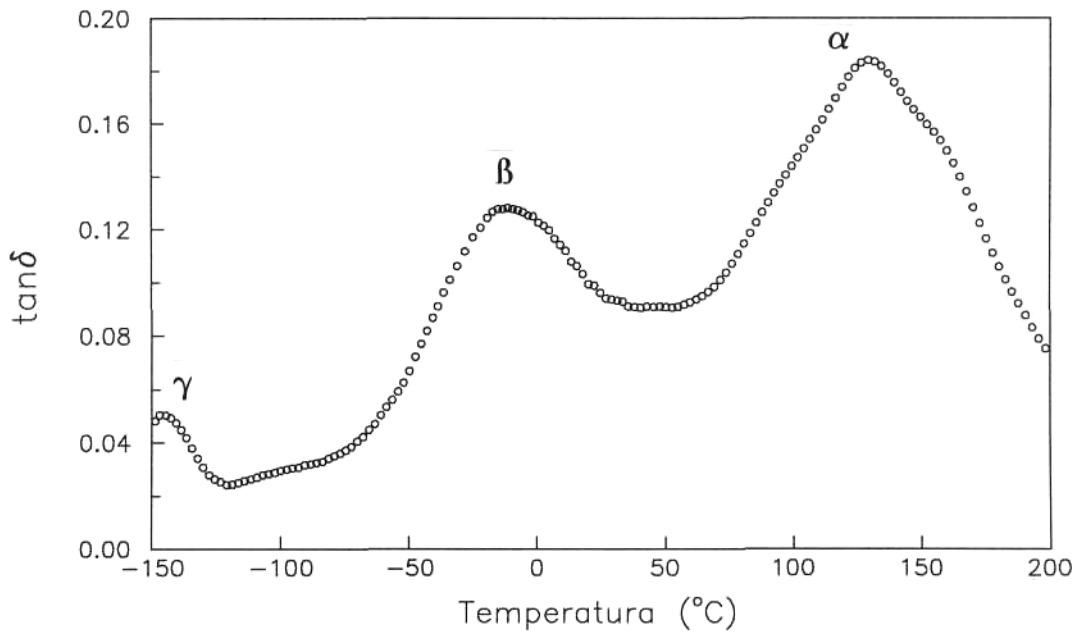
### 8.3. Relajación mecánica de poli( $\alpha$ -alquil- $\beta$ -L-aspartato)s: Resultados particulares

#### Poli( $\alpha$ -isoamil- $\beta$ ,L-aspartato) (PAIALA)

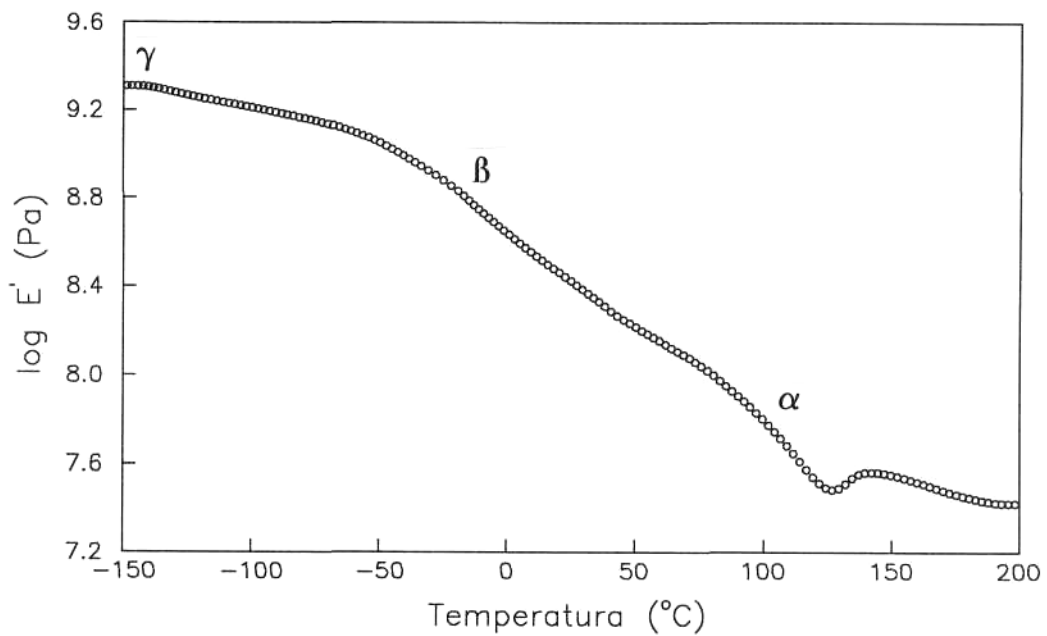
Las medidas viscoelásticas realizadas con PAIALA han mostrado claramente tres transiciones designadas por  $\gamma$ ,  $\beta$  y  $\alpha$  en orden creciente de temperaturas. En la **Figura 8.2** se observan las tres relajaciones como máximos en la variación de  $\tan \delta$  con la temperatura. La **Figura 8.3** muestra la dependencia de  $E'$  con la temperatura, en donde se aprecian las tres relajaciones antes nombradas como variaciones en la pendiente de  $E'$ . La **Figura 8.4** corresponde a la variación de  $E''$  con la temperatura y pueden observarse nuevamente las tres relajaciones en forma de máximos. En las tres figuras puede apreciarse indicios de un proceso de recristalización alrededor de 125 °C. Dicho proceso se evidencia más claramente en la **Figura 8.3** como un aumento de  $E'$ .

La relajación  $\gamma$  atribuida a movimientos alquilo terminales del grupo lateral se observa a -144°C. La relajación  $\beta$  debida a la rotación de la cadena lateral se produce -13°C. La relajación  $\alpha$  debida al movimiento de la cadena principal se sitúa alrededor de 130°C.

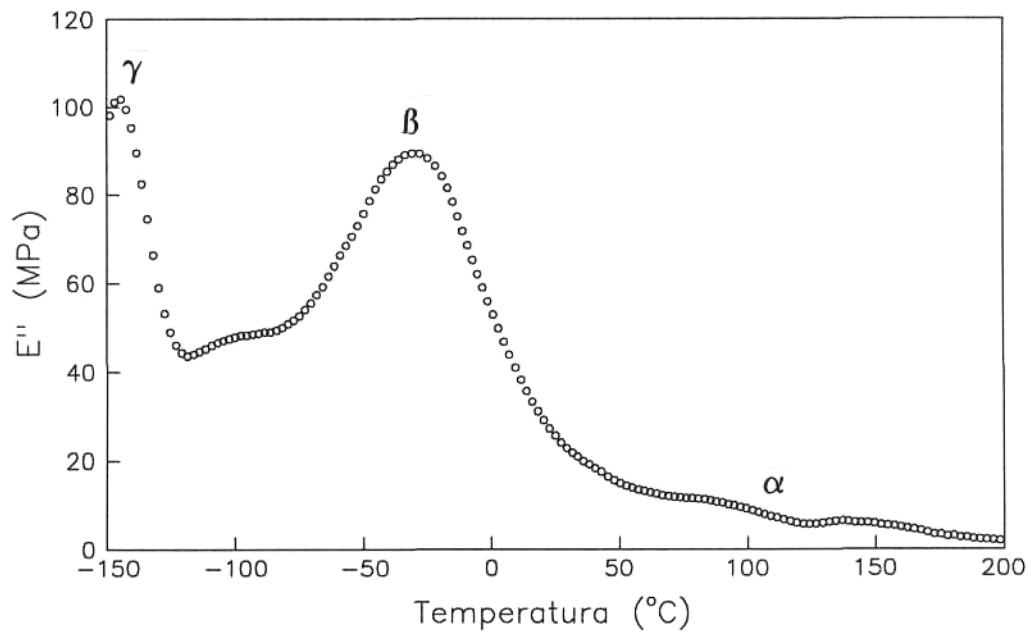
La **Figura 8.5** muestra la variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a las frecuencias de 50, 10, 5 y 1 Hz, para las relajaciones  $\gamma$  y  $\beta$ . A partir de estas representaciones se han podido calcular las energías de activación asociadas a estas dos relajaciones. Se ha procedido de forma análoga para la relajación  $\alpha$ . Los valores obtenidos para las relajaciones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son respectivamente 48,3, 23,9 y 7,5 kcal/mol. Estos valores están de acuerdo con los observados en otras familias de polímeros para grupos laterales similares (Hoff *et al.*, 1955; Hedvig, 1977; Watanabe *et al.*, 1985).



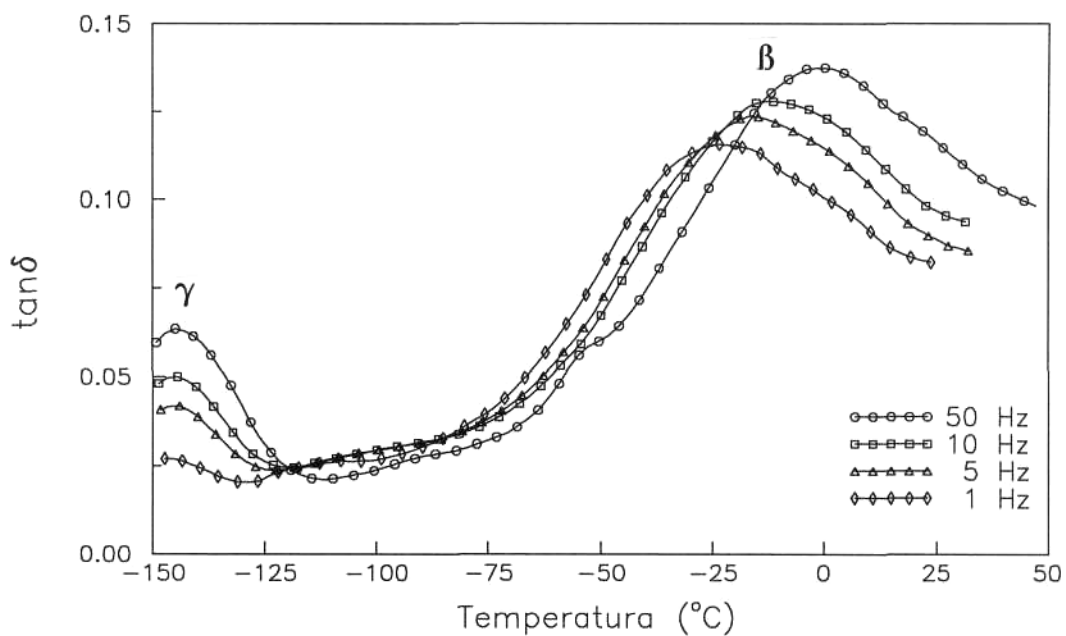
**Figura 8.2.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -isoamil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.3.** Variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -isoamil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.4.** Variación del módulo de pérdidas  $E''$  frente a la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -isoamil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.5.** Dependencia de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) con la temperatura a diferentes frecuencias para el poli( $\alpha$ -isoamil- $\beta$ -L-aspartato).

### Poli( $\alpha$ -ciclohexil- $\beta$ ,L-aspartato) (PACHLA)

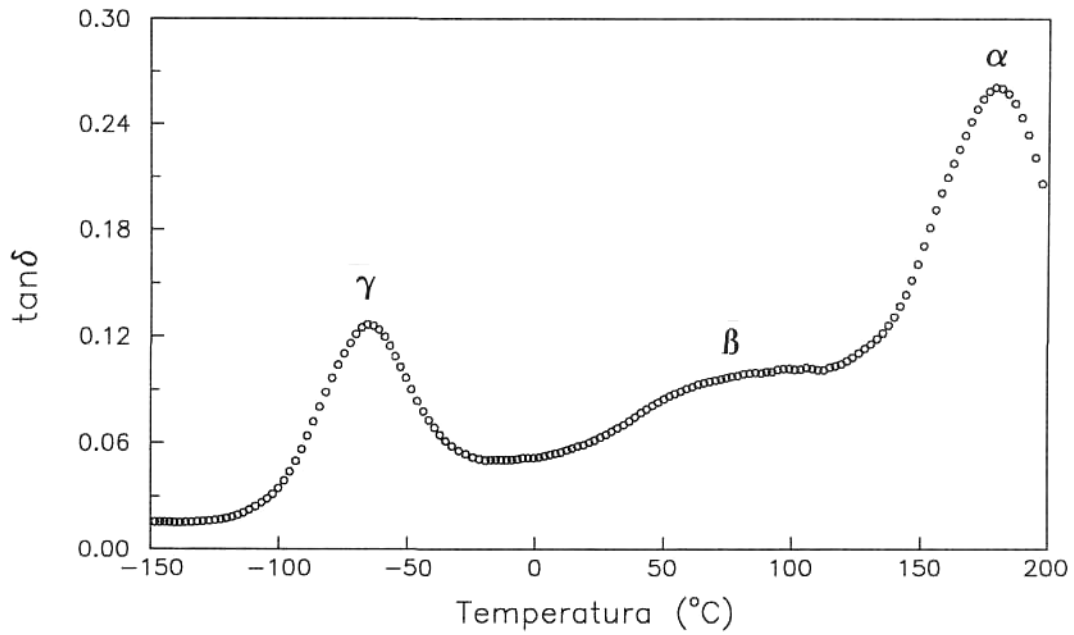
La dependencia de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz se muestra en la **Figura 8.6**. Se observa a bajas temperaturas una relajación  $\gamma$  a  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la que corresponde una energía de activación de 10,9 kcal/mol. A la temperatura de  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observa una segunda transición. El pico correspondiente a esta transición aparece solapado con un tercer pico que corresponde a la transición  $\alpha$ . La relajación  $\alpha$  en el PACHLA se produce a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta transición lleva asociada una energía de activación de 87,9 kcal/mol.

Estudios dinamomecánicos llevados a cabo en polímeros con grupos ciclohexilo en la cadena lateral (Heijboer, 1956 y 1972) atribuyen la relajación  $\gamma$  observada a la transición conformacional axial-ecuatorial en el anillo ciclohexilo debido a que la energía de activación asociada a esta relajación mecánica, de aproximadamente 11 kcal/mol, coincide con la barrera energética para esta transición.

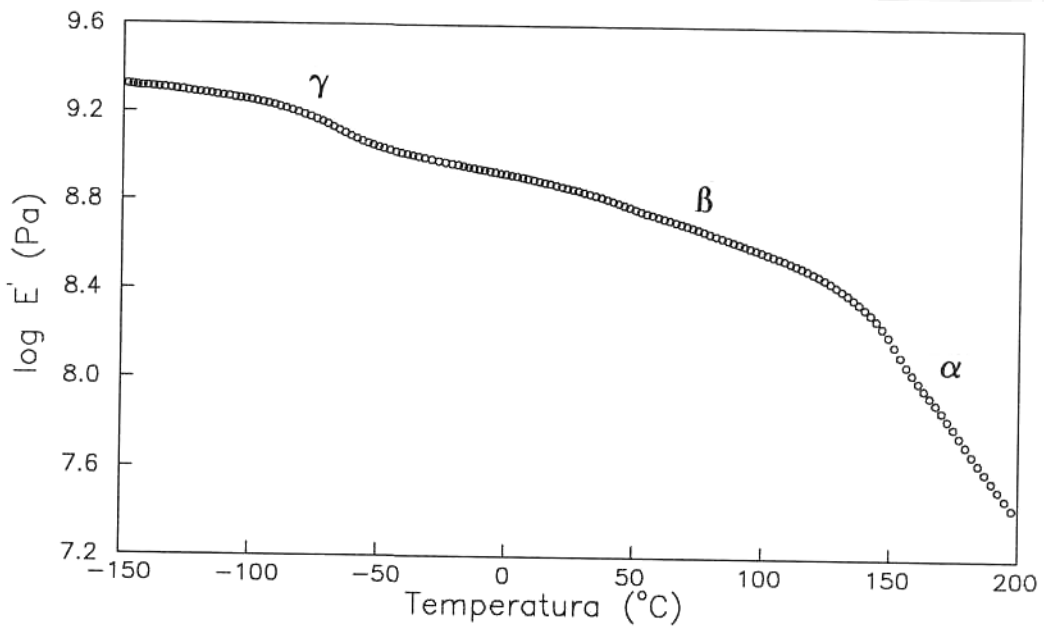
Para cada anillo de ciclohexilo son posibles dos conformaciones silla, en la transición de una forma silla a la otra los átomos de hidrógeno en posición ecuatorial pasan a axial y viceversa. A partir de cierta temperatura se produce un constante intercambio axial-ecuatorial por parte de los hidrógenos. Existen antecedentes de estudios realizados con policiclohexil metacrilato (McCrum *et al.*, 1991; Hoff *et al.*, 1955) en los cuales la variación de  $\tan \delta$  con la temperatura muestra un pico a baja temperatura. Para este pico se ha medido una energía de activación de 11,5 kcal/mol. Por comparación con los cambios conformacionales que experimentan el metilciclohexano líquido y otros derivados ciclohexílicos de bajo peso molecular (Karpovich, 1954; Lamb y Sherwood, 1955), se ha podido identificar esta transición a baja temperatura con el intercambio entre las dos conformaciones silla del ciclohexilo. Concretamente para el ciclohexano se calcula que el cambio conformacional implica una energía de 14 kcal/mol. Esta energía de 14 kcal/mol pasa a ser 11,5 kcal/mol en el policiclohexilmetacrilato. Si se asume un razonamiento similar en el PACHLA, la energía desciende hasta un valor de 10,9 kcal/mol debido a la presencia de otros átomos y grupos en las moléculas de polímero.

Sin embargo, estudios recientes sobre relajación mecánica y dieléctrica llevados a cabo en el poli(2-clorociclohexil acrilato) apoyados por estudios de RMN  $^1\text{H}$  (Diaz-Calleja *et al.*, 1995), atribuyen mayoritariamente la causa de una relajación similar, a transiciones conformacionales relativas a los enlaces C-CO del grupo lateral y no al movimiento de intercambio conformacional del grupo ciclohexilo, a pesar de que para este compuesto las energías de activación asociadas a las relajaciones  $\alpha$  mecánica y dieléctrica son 14 y 10 kcal/mol respectivamente, valores cercanos a los encontrados en otros derivados ciclohexílicos. Aunque estos estudios se refieren a un caso particular, los resultados cuestionan de forma general la interpretación de asignar en los derivados ciclohexílicos la energía de activación a un cambio conformacional del anillo (Heijboer, 1972; McCrum *et al.*, 1991). Si bien, es difícil conocer la naturaleza específica de la relajación a bajas temperaturas observada en el PACHLA parece que esta debe estar asociada a la transición entre las dos conformaciones silla del grupo ciclohexilo o bien a otros movimientos conformacionales de dicho anillo. En este sentido, los estudios por RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, expuestos en el capítulo 7, indican la existencia de un cambio conformacional a bajas temperaturas.

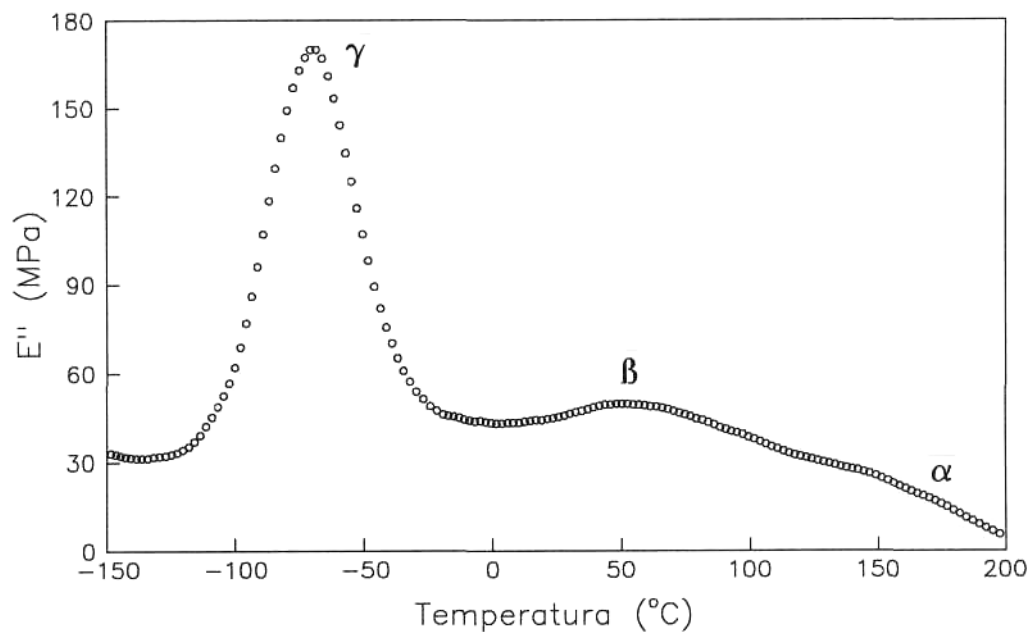
La segunda transición observada en el PACHLA a  $90^\circ\text{C}$  correspondería a la rotación de todo el grupo lateral. El pico correspondiente a esta transición aparece solapado con el pico que corresponde a la transición  $\alpha$ . Esta situación se produce de forma idéntica en el policiclohexilmetacrilato (Hoff *et al.*, 1955; Mikhailov, 1960). En las **Figuras 8.7** y **8.8** se muestran respectivamente la variación de  $E'$  y de  $E''$  frente a la temperatura. En ambas figuras pueden observarse las tres relajaciones del PACHLA. La estimación de las energías de activación se ha realizado a partir de un ensayo multifrecuencia. En la **Figura 8.9** se muestra el espectro de relajación del PACHLA a distintas frecuencias en la región del cambio conformacional del grupo ciclohexilo. Se observa claramente como al aumentar la frecuencia hay un desplazamiento de los picos de  $\tan \delta$  hacia temperaturas superiores.



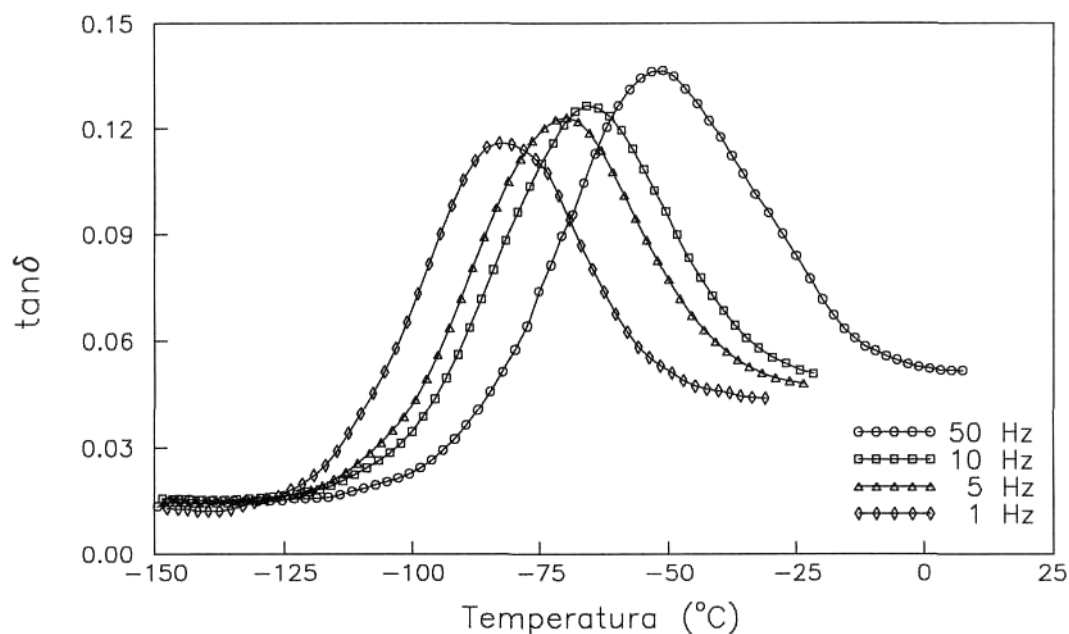
**Figura 8.6.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -ciclohexil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.7.** Variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -ciclohexil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.8.** Variación del módulo de pérdidas  $E''$  frente a la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -ciclohexil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.9.** Dependencia de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) con la temperatura a diferentes frecuencias para el poli( $\alpha$ -ciclohexil- $\beta$ -L-aspartato) en la zona del cambio conformacional del grupo ciclohexilo.

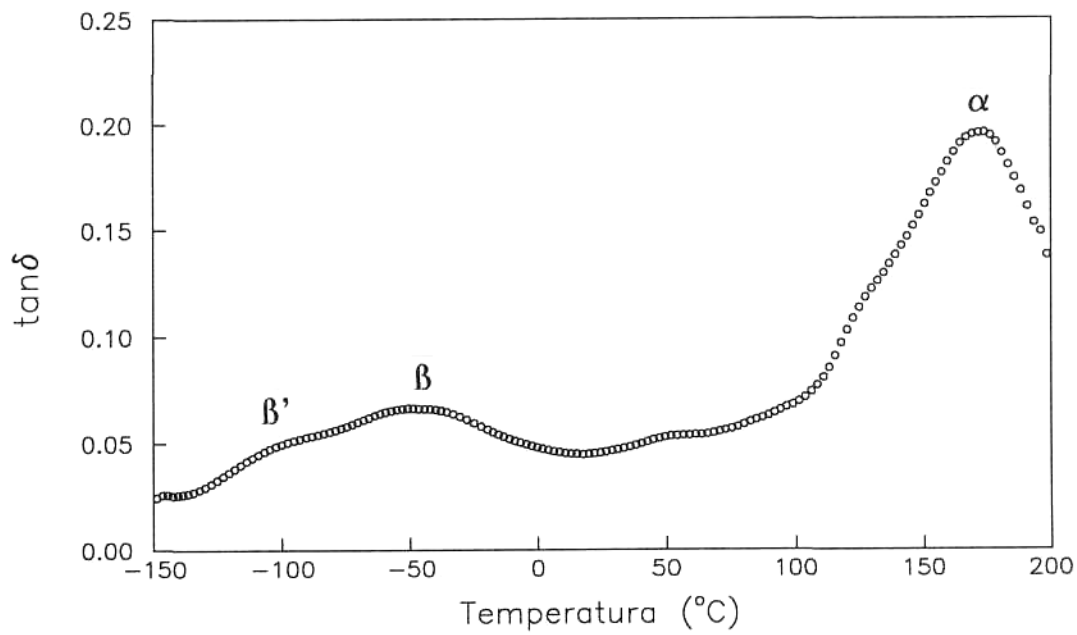
### **Poli( $\alpha$ -*n*-propil- $\beta$ ,L-aspartato) (PAPLA)**

Las **Figuras 8.10** y **8.11** muestran respectivamente la variación de  $\tan \delta$  y  $E'$  con la temperatura para PAPLA. Se observan dos relajaciones solapadas a  $-91^\circ\text{C}$  y  $-49^\circ\text{C}$  designadas como  $\beta'$  y  $\beta$  respectivamente correspondientes a la rotación de todo el grupo lateral. Este último proceso lleva asociado una energía de activación de 21 kcal/mol. En realidad ambos procesos corresponderían a una relajación que se produce en un rango muy amplio de temperaturas. Ello puede ser debido a que el polímero presenta diferentes dominios con distinta movilidad. Esta doble relajación ha sido ya observada por otros autores (Romero Colomer *et al.*, 1994). La relajación  $\beta'$  se debería a pérdida de movilidad remanente de la cadena lateral y su intensidad decrece rápidamente al aumentar la longitud de la cadena. Efectivamente en el presente trabajo la doble relajación sólo ha sido observada en PAPLA y PAIPLA, como se comentará más adelante. A pesar de que ciertos autores no detectan la transición  $\beta'$  (Tsutsumi *et al.*, 1973; Watanabe y Uematsu, 1977), Nguyen *et al.* (1974) en medidas dieléctricas y Yamashita *et al.* (1976) en medidas dinamomecánicas han observado la presencia de esta relajación. Sasaki *et al.* (1979a y b) también la detectan en medidas dieléctricas, aunque con dificultad. De ello, se deduciría que para un determinado polímero la aparición o no de la relajación  $\beta'$  depende de la preparación de la muestra así como de su historia térmica. En la **Figura 8.12** se muestra  $\tan \delta$  frente a temperatura para las relajaciones  $\beta'$  y  $\beta$  en un ensayo multifrecuencia.

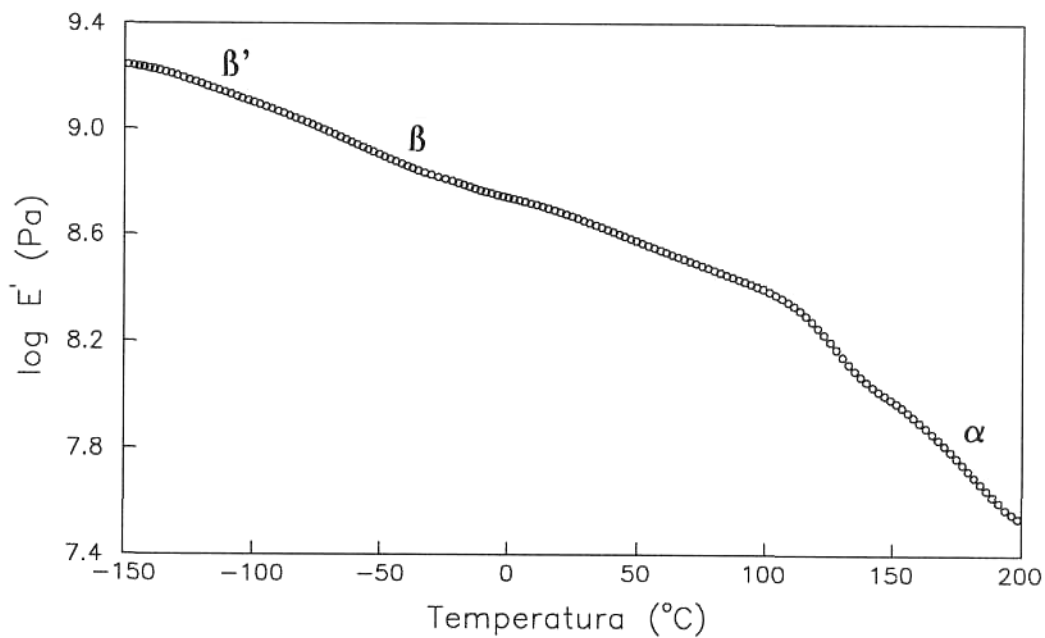
La relajación  $\alpha$  para el PAPLA aparece a la temperatura de  $170^\circ\text{C}$  (**Figura 8.10**) y corresponde a una energía de activación de 78,1 kcal/mol.

Debido a que los estudios se realizan a temperaturas superiores a  $-150^\circ\text{C}$  no se han podido observar transiciones a temperaturas más bajas. En este sentido hay que señalar que en el polipropilmetacrilato (Hoff *et al.*, 1955) se detecta una transición  $\gamma$  aproximadamente a  $-160^\circ\text{C}$  que se atribuye a la rotación alrededor del enlace entre los dos metilenos de la cadena lateral. La existencia de esta transición en el PAPLA queda por explorar.

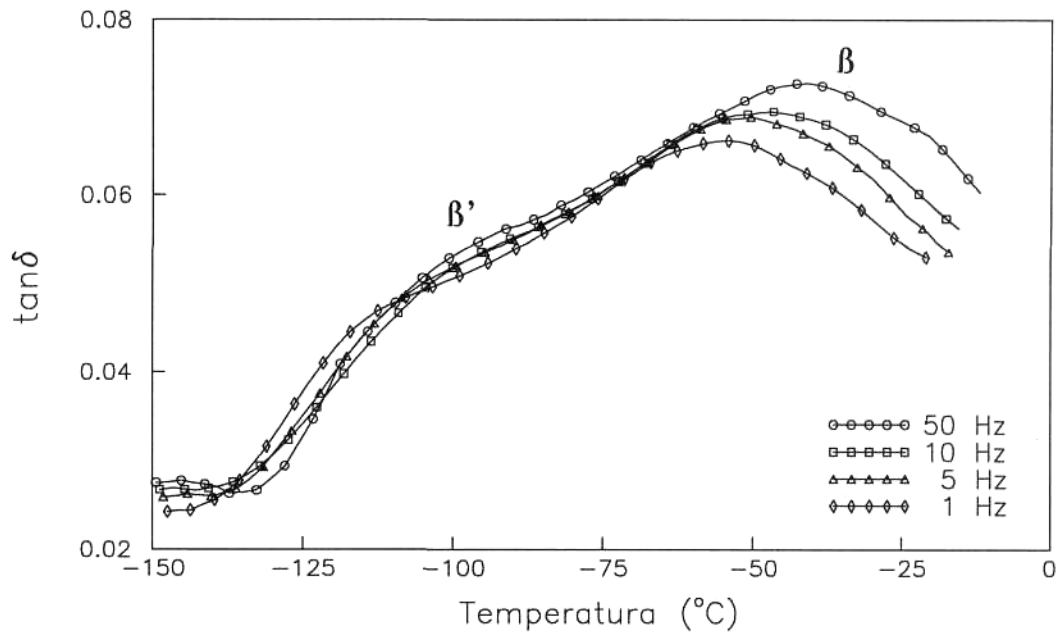




**Figura 8.10.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -n-propil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.11.** Variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -n-propil- $\beta$ -L-aspartato).

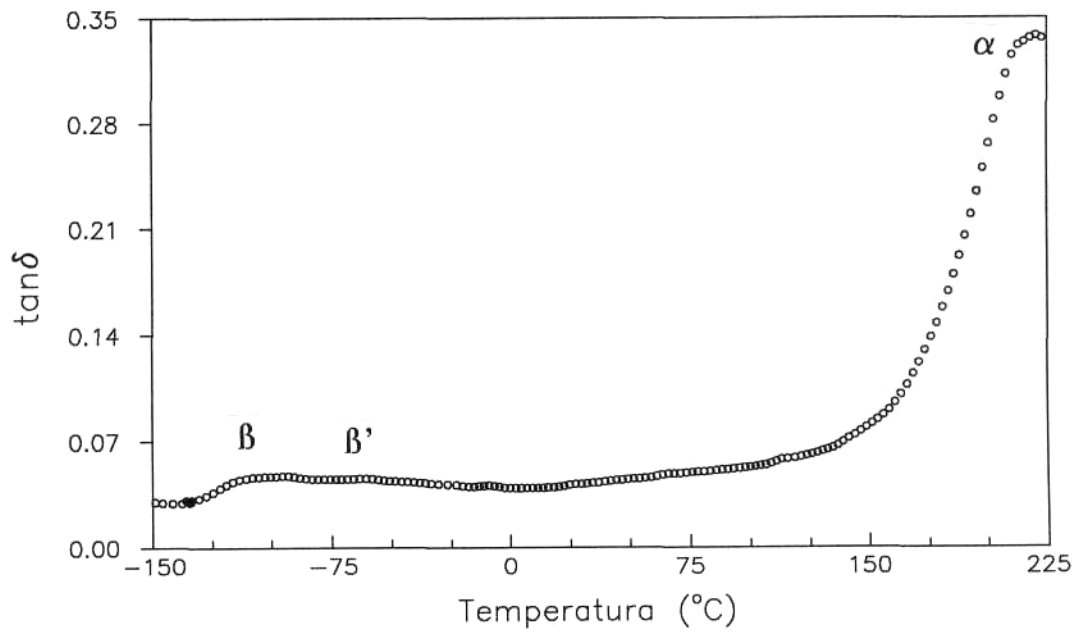


**Figura 8.12.** Dependencia de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) con la temperatura a diferentes frecuencias para el poli( $\alpha$ - $n$ -propil- $\beta$ -L-aspartato) en la región de la relajación  $\beta + \beta'$ .

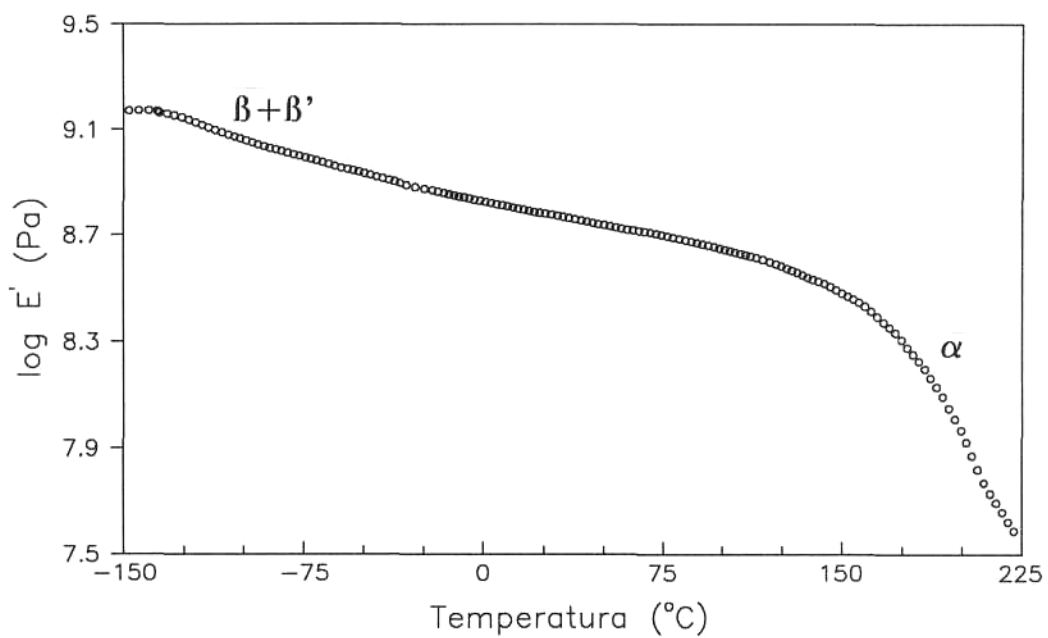
### **Poli( $\alpha$ -isopropil- $\beta$ ,L-aspartato) (PAIPLA)**

La dependencia de  $\tan \delta$  con la temperatura para el PAIPLA, **Figura 8.13**, muestra de manera similar que en el PAPLA, dos relajaciones asociadas a la rotación de la cadena lateral. Se trata de un pico a  $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un hombro a  $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$  que corresponde a las relajaciones  $\beta$  y  $\beta'$  respectivamente. Por otro lado la dependencia de  $E''$  con la temperatura revela con claridad la existencia de estas dos transiciones. Se realizaron ensayos con diferentes probetas de PAIPLA y se obtuvieron prácticamente siempre los mismos resultados, lo cual descarta en este caso, la posibilidad de que la doble relajación  $\beta+\beta'$  se debiera a la preparación de la muestra. Por tanto el PAIPLA y el PAPLA, muestran un comportamiento similar por lo que a la doble transición se refiere.

En la **Figura 8.14** se muestra  $E'$  frente a la temperatura para PAIPLA. Puede observarse la amplia relajación correspondiente a la rotación de la cadena lateral ( $\beta+\beta'$ )- La relajación a para PAIPLA se detecta a  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tal como se observa en las **Figuras 8.13** y **8.14**. El valor de esta temperatura concuerda con la elevada temperatura de reblandecimiento que se observó al confeccionar la probeta. Este hecho ha dificultado la preparación de muestras adecuadas para el estudio. Cabe la posibilidad de que a la temperatura a la cual reblandece el polímero exista degradación. Este mismo comportamiento fue detectado posteriormente para el PACPLA.



**Figura 8.13.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -isopropil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.14.** Variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -isopropil- $\beta$ -L-aspartato).

### **Poli( $\alpha$ -isobutil- $\beta$ ,L-aspartato) (PAIBLA)**

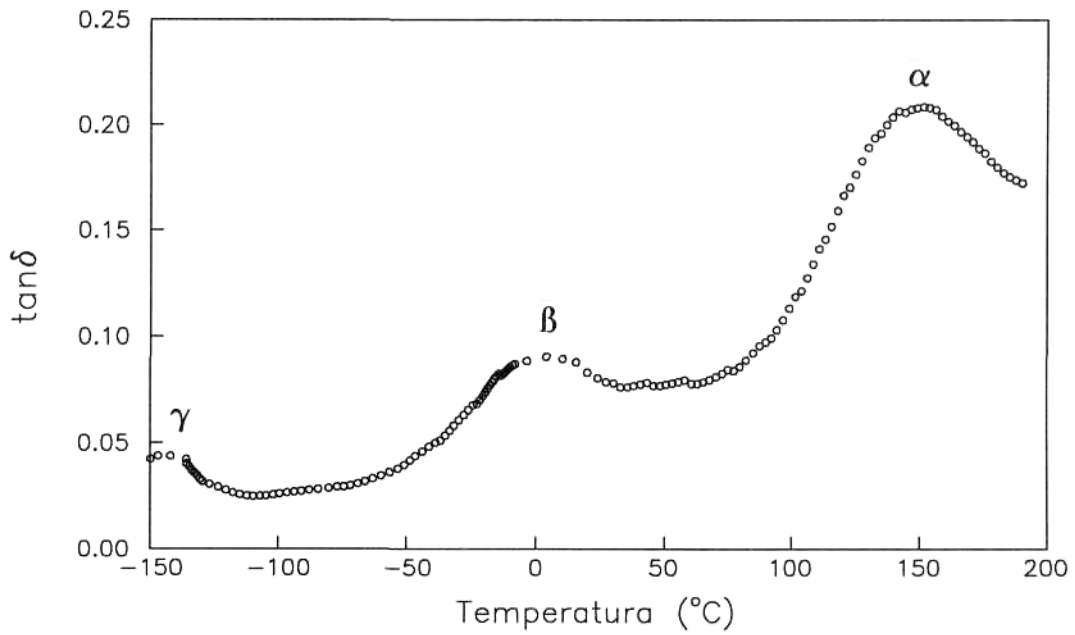
La **Figura 8.15** muestra la variación de  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz. En ella se observan indicios de lo que sería la relajación  $\gamma$  a  $-146^\circ\text{C}$ , que correspondería a movimientos parciales del grupo isobutilo, ya que este puede adoptar diferentes conformaciones, concretamente se trataría del movimiento del metileno de este grupo alquilo. A la temperatura de  $0^\circ\text{C}$  se produce la relajación  $\beta$  correspondiente a la rotación de todo el grupo lateral. La relajación  $\alpha$  de la cadena principal tiene lugar a  $140^\circ\text{C}$ .

En la **Figura 8.16** se muestra la variación de  $E'$  frente a la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el PAIBLA, nuevamente se observan las tres relajaciones como disminuciones de  $E'$  al aumentar la temperatura.

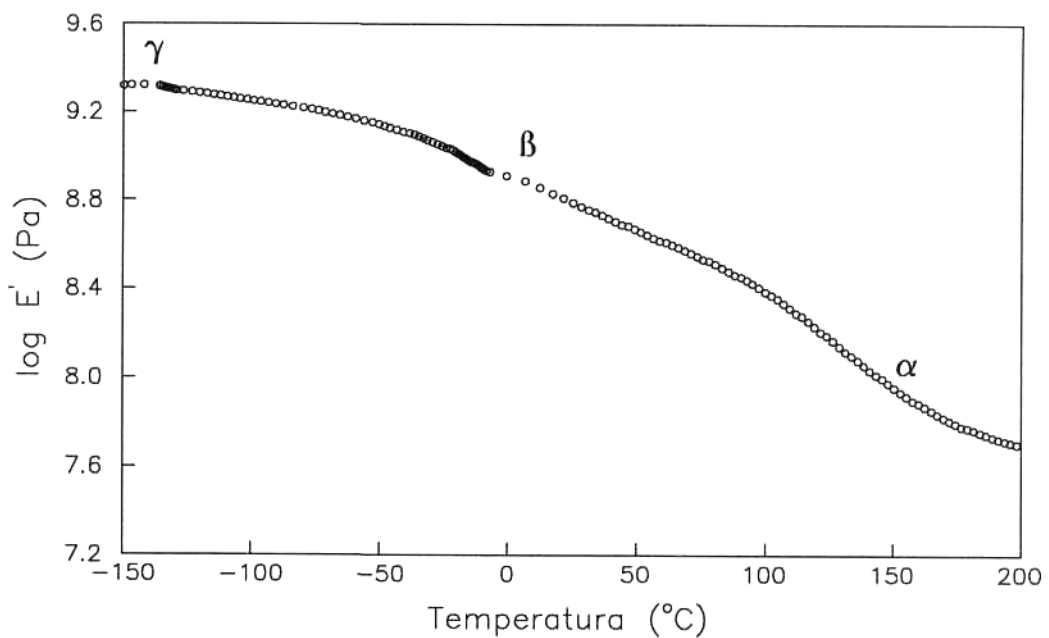
### **Poli( $\alpha$ -neopentil- $\beta$ ,L-aspartato) (PANPLA)**

En el PANPLA la variación de  $\tan \delta$  con la temperatura, **Figura 8.17**, no revela la existencia de la relajación  $\gamma$ , como es de esperar, ya que el grupo neopentilo debido a su volumen tiene su movimiento restringido y no posee unidades metilénicas susceptibles de dar relajación  $\gamma$ . Las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha$  aparecen solapadas, pero se identifican como dos procesos separados ya que el conjunto de las dos relajaciones se presenta como un pico asimétrico. Si bien, es difícil conocer la temperatura del máximo de  $\tan \delta$  asociado a la relajación  $\beta$  ya que esta aparece en un amplio intervalo de temperaturas, y solapada con la relajación  $\alpha$ , puede atribuirse aproximadamente un valor de  $T_B$  cercano a los  $90^\circ\text{C}$ . A las temperaturas de  $115$  y  $160^\circ\text{C}$  aparecen dos picos siendo el primero suma de la relajación  $\alpha$  y  $\beta$  y el segundo se atribuiría únicamente a relajación  $\alpha$ .

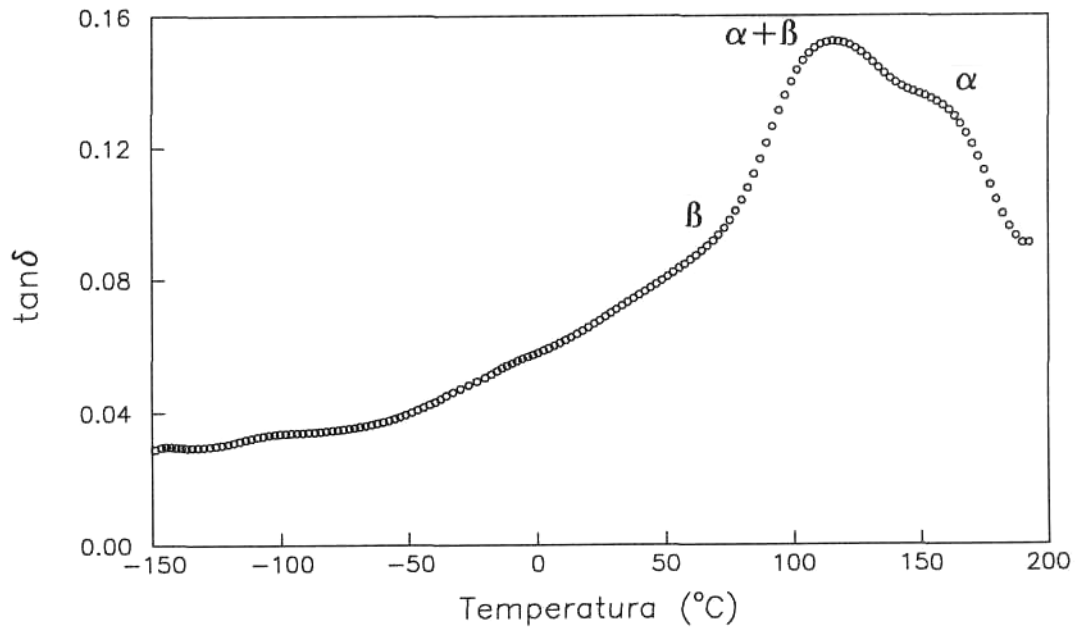
En la **Figura 8.18**, donde se muestra la variación de  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz, se observa con claridad las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  así como el solapamiento de las mismas.



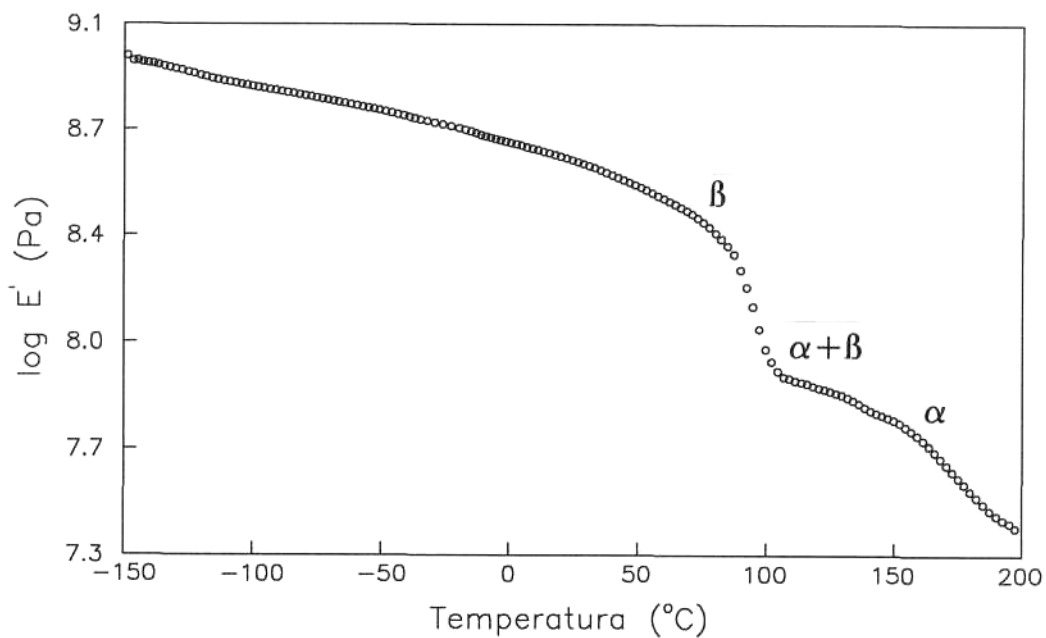
**Figura 8.15.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -isobutil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.16.** Variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -isobutil- $\beta$ -L-aspartato).



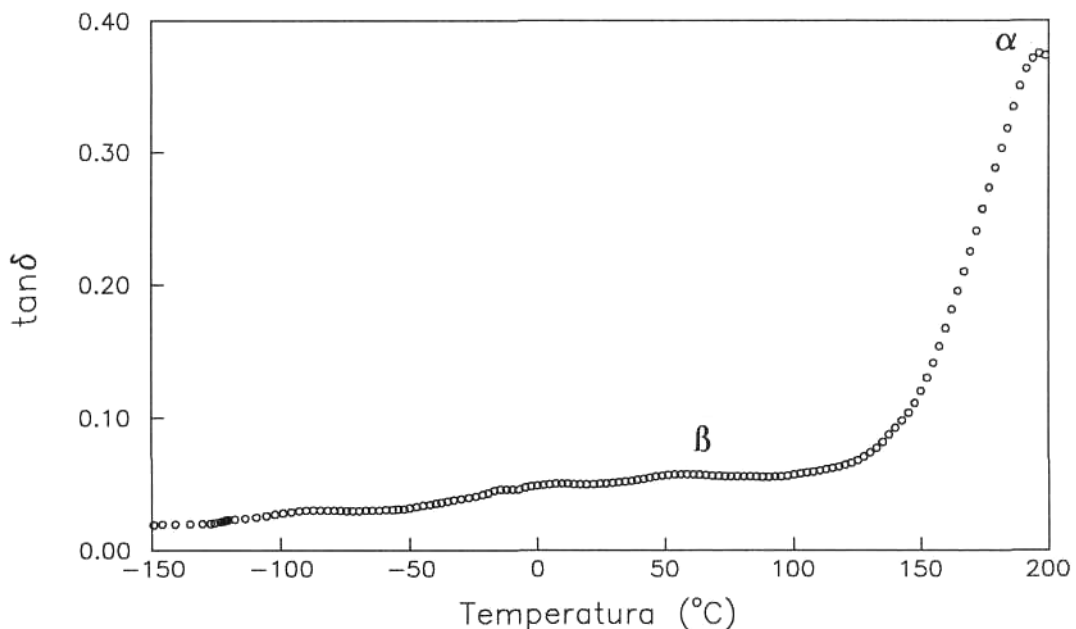
**Figura 8.17.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -neopentil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.18.** Variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -neopentil- $\beta$ -L-aspartato).

### Poli( $\alpha$ -ciclopentil- $\beta$ ,L-aspartato) (PACPLA)

Los ensayos realizados con el PACPLA revelan que este polímero no da respuestas claras por lo que al comportamiento viscoelástico se refiere. La relajación  $\alpha$  aparece alrededor de 200°C como se observa en la variación de  $\tan \delta$  con la temperatura, **Figura 8.19**. También se intuye una relajación  $\beta$  compleja alrededor de 50°C que correspondería por tanto al movimiento del grupo lateral, dicha relajación se confirma al representar  $E''$  frente a temperatura. La complejidad de la relajación podría estar asociada también con cambios conformacionales del grupo alquilo cíclico.

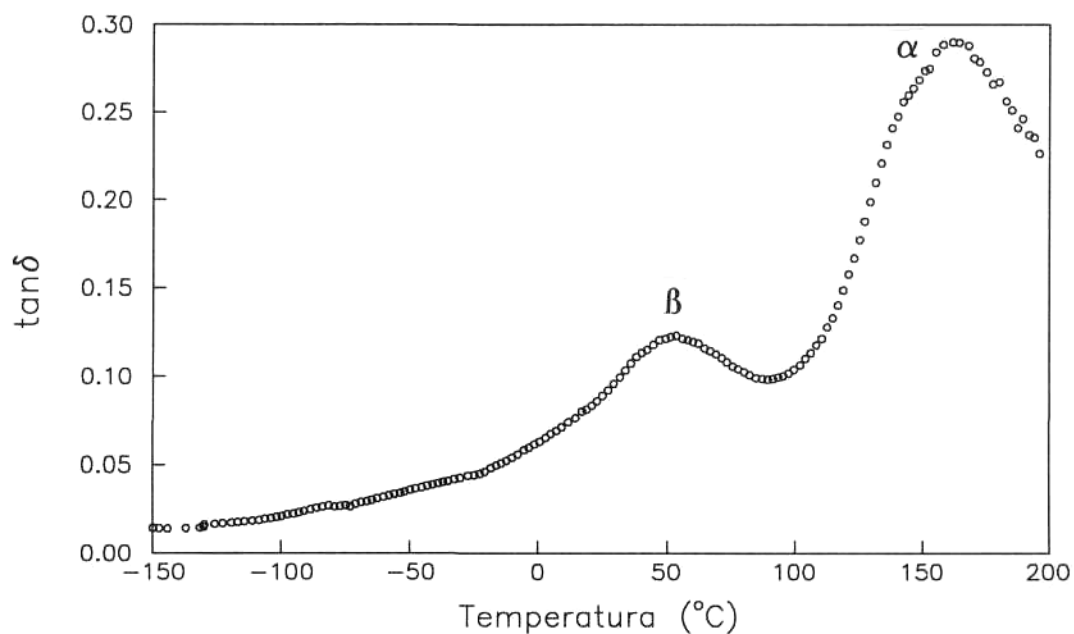


**Figura 8.19.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -ciclopentil- $\beta$ -L-aspartato).

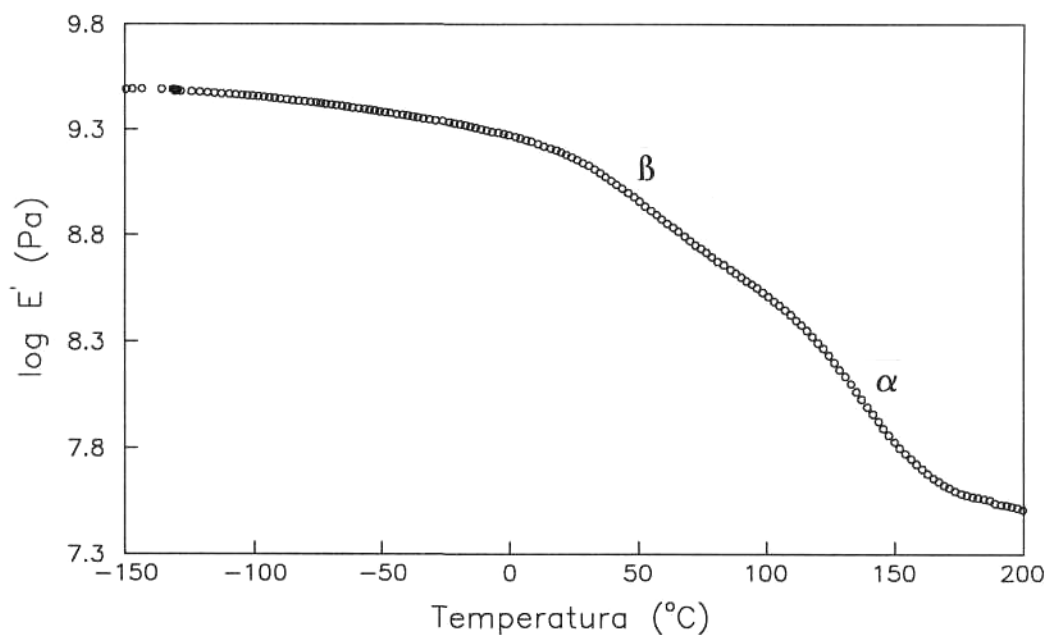
### Poli( $\alpha$ -bencil- $\beta$ ,L-aspartato) (PABLA)

Las representaciones de  $\tan \delta$  frente a la temperatura, **Figura 8.20**, y de  $E''$  frente a la temperatura, **Figura 8.21**, muestran claramente dos transiciones. La relajación  $\beta$  tiene lugar a la temperatura de 53°C y la relajación  $\alpha$  aparece a 160°C.





**Figura 8.20.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -bencil- $\beta$ -L-aspartato).



**Figura 8.21.** Variación del módulo de almacenamiento  $E'$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para el poli( $\alpha$ -bencil- $\beta$ -L-aspartato).

En la **Tabla 8.2** se resumen las temperaturas de pico asociadas a las diferentes relajaciones de los polímeros estudiados. En la misma tabla se incluye también el porcentaje de caída de módulo  $\Delta E'$ (%) asociado a las distintas relajaciones. Es interesante señalar que para la mayoría de polímeros la relajación  $\alpha$  representa menos de un 20% de la disminución total del módulo, mientras que las relajaciones asociadas a la cadena lateral representan más del 80%. Ello puede ser indicativo del importante papel que juega la cadena lateral en las propiedades viscoelásticas de estos materiales y del alto grado de ordenamiento que presentan los mismos. Solamente en el PAIPLA y el PACPLA se detectan porcentajes inferiores para la relajación  $\beta$ , lo cual explicaría la poca respuesta ofrecida por estos polímeros a los ensayos dinamomecánicos.

**Tabla.8.2.** Temperaturas de máximos de  $\tan \delta$  y % de caída de módulo  $\Delta E'$ (%) a 10 Hz y energías de activación para las relajaciones de los distintos polímeros estudiados.

Polímero	Relajación $\gamma$			Relajación $\beta$			Relajación $\alpha$		
	T(°C)	$\Delta E'$ (%)	$E_a$ <sup>a)</sup>	T(°C)	$\Delta E'$ (%)	$E_a$ <sup>a)</sup>	T(°C)	$\Delta E'$ (%)	$E_a$ <sup>a)</sup>
PAIPLA			-	-101 <sup>b)</sup>	63	-	220	37	-
PAPLA			-	-49 <sup>c)</sup>	79	21,0	170	21	78,1
PAIBLA	-146	8	-	0	73	-	140	19	-
PAIALA	-144	11	7,5	-13	80	23,9	130	9	48,3
PANPLA			-	90	81	-	160	19	-
PACPLA			-	50	67	-	200	33	-
PACHLA <sup>d)</sup>	-65	59	11,5	90	27	-	180	14	-
PABLA			-	53	89	-	160	11	-

a) Energías de activación  $E_a$  en kcal/mol.

b) Para PAIPLA aparece un relajación  $\beta'$  a -63°C.

c) Para PAPLA aparece una relajación  $\beta'$  a -91°C.

d) Para PACHLA la relajación indicada en la tabla como  $\gamma$  se asume que corresponde al cambio conformacional del grupo ciclohexilo.

## 8.4. Discusión comparativa de los resultados

En este apartado se estudia la influencia de las diferentes características de la cadena lateral en el comportamiento viscoelástico. A efectos comparativos se trabajará con tan  $\delta$  debido a que es un parámetro adimensional, ya que corresponde al cociente entre los módulos  $E''$  y  $E'$  y no depende de las características geométricas de la probeta.

Con el fin de comparar el espectro de relajación que muestran algunos grupos de polímeros, es interesante considerar la relación  $\Delta E/E$ . Zener (1948) define esta relación como:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_U - E_R}{E_U}$$

siendo  $E_U$  el módulo elástico antes de que se produzca la relajación y  $E_R$  después de la relajación. Sin embargo otros autores (Hoff *et al.*, 1955) definen  $\Delta E/E$  como:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E_U - E_R}{E_R}$$

ambas relaciones cuantifican la magnitud de la relajación, así un mayor valor de la relación  $\Delta E/E$  corresponde a una mayor relajación. En el presente estudio se ha utilizado la segunda relación para cuantificar la relajación  $\beta$ .

### 8.4.1. Efecto de la longitud de la cadena lateral para un mismo grado de ramificación: comparación entre PAIPLA, PAIBLA y PAIALA

Tal como se muestra en la **Tabla 8.3** la intensidad de la relajación  $\beta$  en estos tres polímeros, aumenta con la longitud de la cadena lateral (aumento  $\Delta E/E$ ). En la **Figura 8.22**

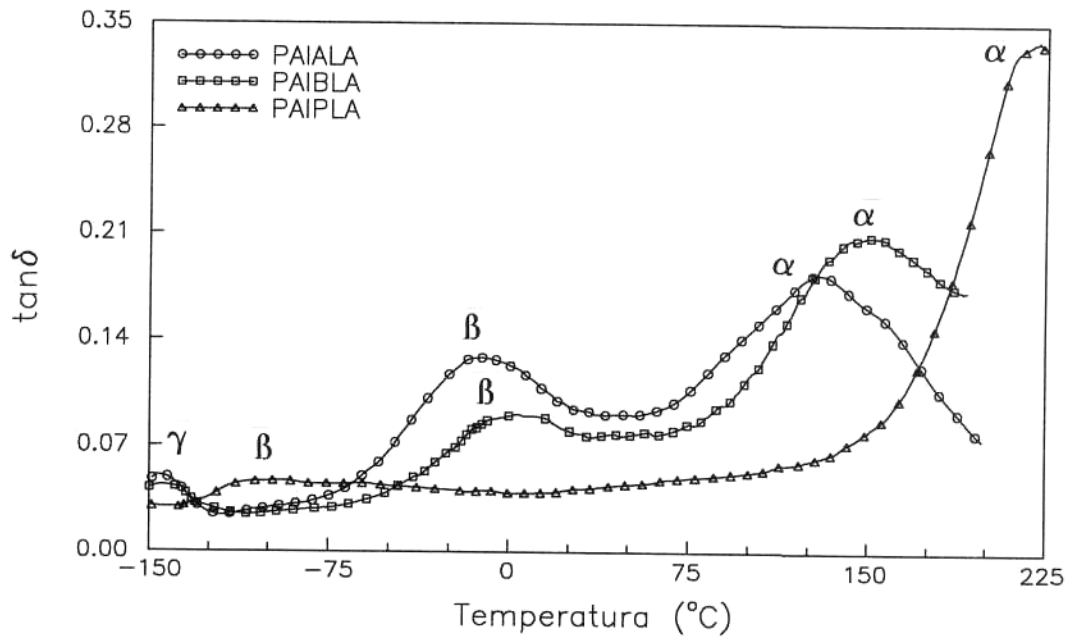
se compara  $\tan \delta$  frente a la temperatura, observándose que a mayor longitud de cadena lateral, la intensidad de la señal correspondiente a la relajación  $\beta$  aumenta. Con respecto a la temperatura a la cual se produce la relajación, se podría esperar que el grupo lateral más largo presentase la relajación a mayor temperatura, tal como ocurre con PAIPLA y PAIBLA.

Sin embargo para cierta longitud de cadena lateral debe producirse el efecto de plastificación interna sobre la cadena principal, con lo cual  $T_\alpha$  disminuye y la movilidad en general se ve favorecida. Ello comporta también una mayor libertad de movimiento para el grupo lateral, detectándose un  $T_\beta$  menor tal como ocurre en PAIALA.

Ferry y Stella (1958) observan en poli(metacrilato)s que al aumentar la longitud de la cadena lateral, la relajación  $\beta$  se produce a menor temperatura y simultáneamente el pico de la relajación  $\alpha$  se desplaza hacia temperaturas menores, llegando a solaparse ambas señales. En definitiva, la cadena principal más flexible hace que la cadena lateral esté menos impedida. Por tanto, podemos concluir que al aumentar la longitud de la cadena lateral se producen dos efectos uno que sería el aumento de  $T_\beta$  y otro que sería la disminución de  $T_\alpha$  y como consecuencia la posible disminución de  $T_\beta$ . Los resultados que se observan son un compromiso entre ambas tendencias.

**Tabla 8.3.** Intensidad de la relajación  $\beta$  ( $\Delta E/E$ ) y temperatura de máximo de  $\tan \delta$  para las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha$  de PAIPLA, PAIBLA y PAIALA.

	PAIPLA	PAIBLA	PAIALA
$\Delta E/E$	1,8	3,6	8,5
$T_\beta(^{\circ}\text{C})$	-101	0	-13
$T_\alpha(^{\circ}\text{C})$	220	140	123



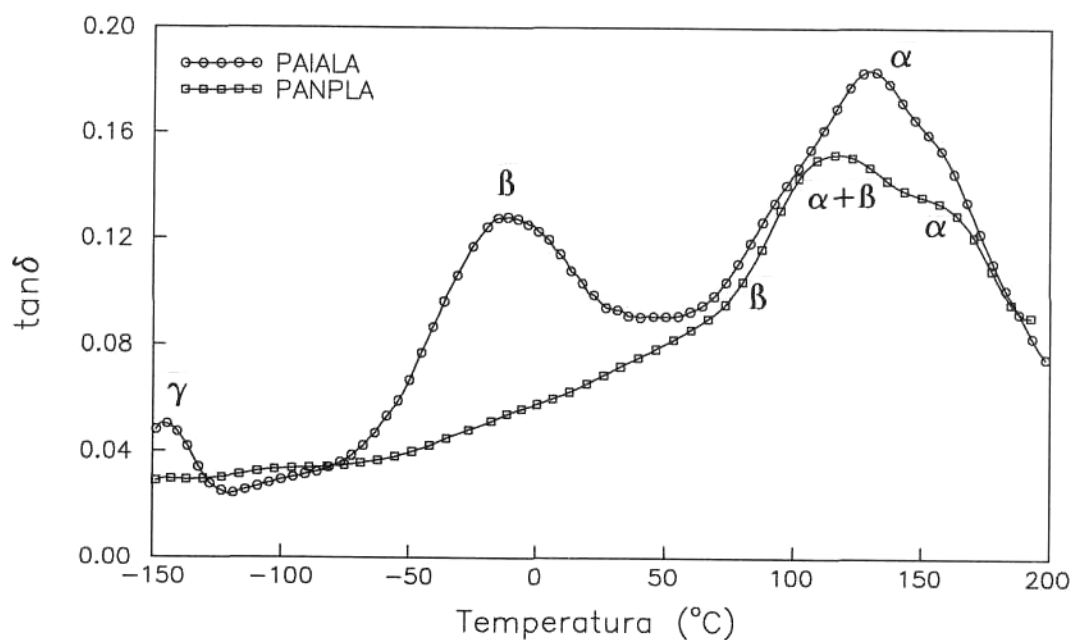
**Figura 8.22.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para PAIPLA, PAIBLA y PAIALA.

#### 8.4.2. Efecto del grado de ramificación del grupo lateral para una mismo número de carbonos: comparación de los pares PAIALA-PANPLA y PAPLA-PAIPLA

Para la pareja de polímeros PAIALA y PANPLA, tal como se muestra en la **Tabla 8.4**, la intensidad de la relajación  $\beta$  es mayor para PAIALA, como es de esperar, ya que PANPLA presenta un grupo lateral más ramificado y sin unidades metilénicas y por tanto su movilidad está más restringida. Por esta misma razón, es lógico que la  $T_{\beta}$  de PANPLA sea mayor. También la rigidez de este grupo tiene influencia a nivel de la cadena principal, siendo también  $T_{\alpha}$  mayor para PANPLA. El espectro de relajación de ambos polímeros se muestra en la **Figura 8.23**.

**Tabla 8.4.** Intensidad de la relajación  $\beta$  ( $\Delta E/E$ ) y temperatura del máximo de  $\tan \delta$  para las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha$  de PANPLA y PAIALA.

	PANPLA	PAIALA
$\Delta E/E$	4,5	8,5
$T_{\beta} (^{\circ}C)$	92	-13
$T_{\alpha} (^{\circ}C)$	160	123

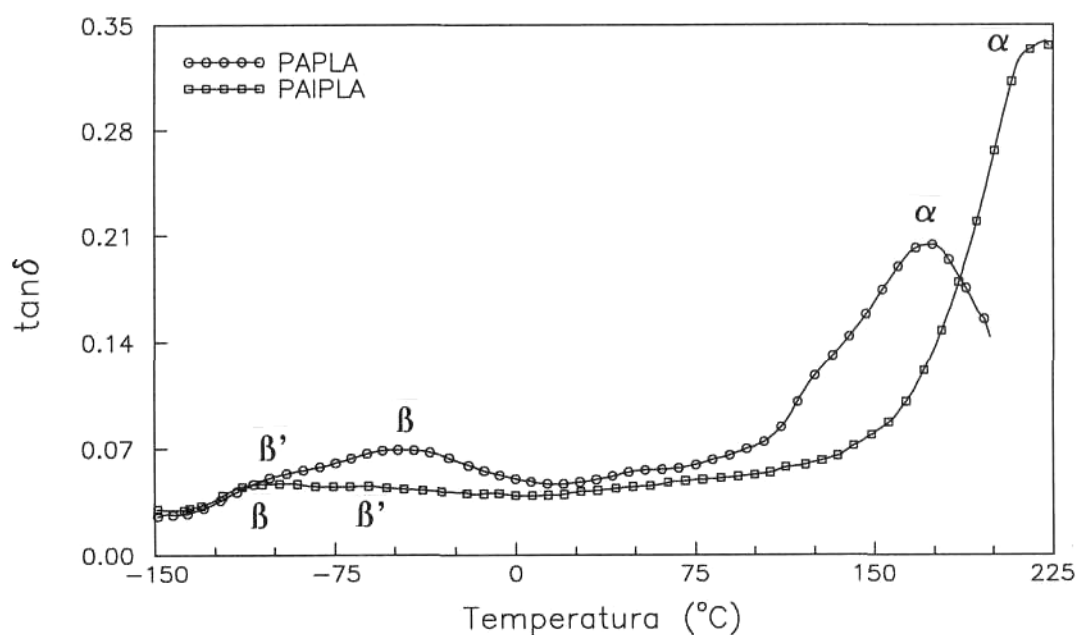


**Figura 8.23.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para PANPLA y PAIALA.

Sin embargo cuando comparamos otra pareja de polímeros PAIPLA y PAPLA, con igual composición en la cadena lateral pero distinta ramificación, aparece otro efecto que ciertos autores (Mikhailov, 1958) también han constatado. Tal como se muestra en la **Tabla 8.5** y es de esperar, el PAIPLA, con grupo lateral más ramificado, presenta una relajación de menor intensidad, pero que se produce a menor temperatura, cuando sería de esperar lo contrario. Mikhailov (1958) ya constató este hecho al comparar el poli(isopropilmetacrilato) con el poli(propilmetacrilato). La disminución de  $T_{\beta}$  se atribuye a un empaquetamiento más pobre para este polímero. En todo caso en el presente estudio la asignación de temperaturas para PAIPLA es bastante imprecisa ya que la relajación de la cadena lateral es ancha ( $\beta' + \beta$ ) y aparece en un rango amplio de temperaturas, lo cual indica que existen diferentes dominios en el material con diferentes tiempos de relajación. En la **Figura 8.24** se muestra  $\tan \delta$  frente a la temperatura para el PAIPLA y el PAPLA.

**Tabla 8.5.** Intensidad de la relajación  $\beta$  ( $\Delta E/E$ ) y temperatura del máximo de  $\tan \delta$  para las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha$  de PAIPLA y PAPLA.

	PAIPLA	PAPLA
$\Delta E/E$	1,8	2,7
$T_{\beta} (^{\circ}C)$	-101	-49
$T_{\alpha} (^{\circ}C)$	220	170



**Figura 8.24.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para PAIPLA y PAPLA.

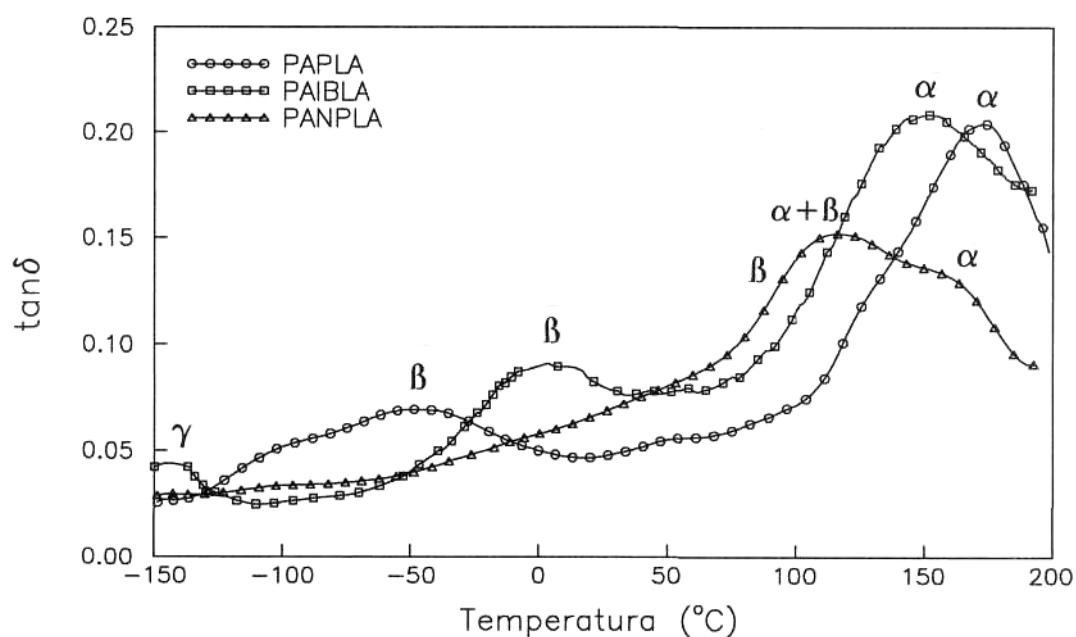
### 8.4.3. Efecto del volumen de la cadena lateral para una misma longitud de cadena: comparación entre PAPLA, PAIBLA y PANPLA

PAPLA, PAIBLA y PANPLA tienen grupos laterales de longitud aproximadamente igual pero distinto volumen. En la **Figura 8.25** se representa  $\tan \delta$  frente a temperatura para los tres polímeros. En la **Tabla 8.6** se observa, como es de esperar, que al aumentar el volumen y por tanto la rigidez, la temperatura a la cual se produce la relajación  $\beta$  aumenta. Hoff *et al.* (1955) han comprobado el mismo efecto en una serie de polimetacrilatos. En la **Tabla 8.6** también puede verse como al aumentar el volumen de la cadena lateral (PANPLA > PAIBLA > PAPLA) aumenta la magnitud de la relajación  $\beta$ .



**Tabla 8.6.** Intensidad de la relajación  $\beta$  ( $\Delta E/E$ ) y temperatura del máximo de  $\tan \delta$  para las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha$  de PAPLA, PAIBLA y PANPLA.

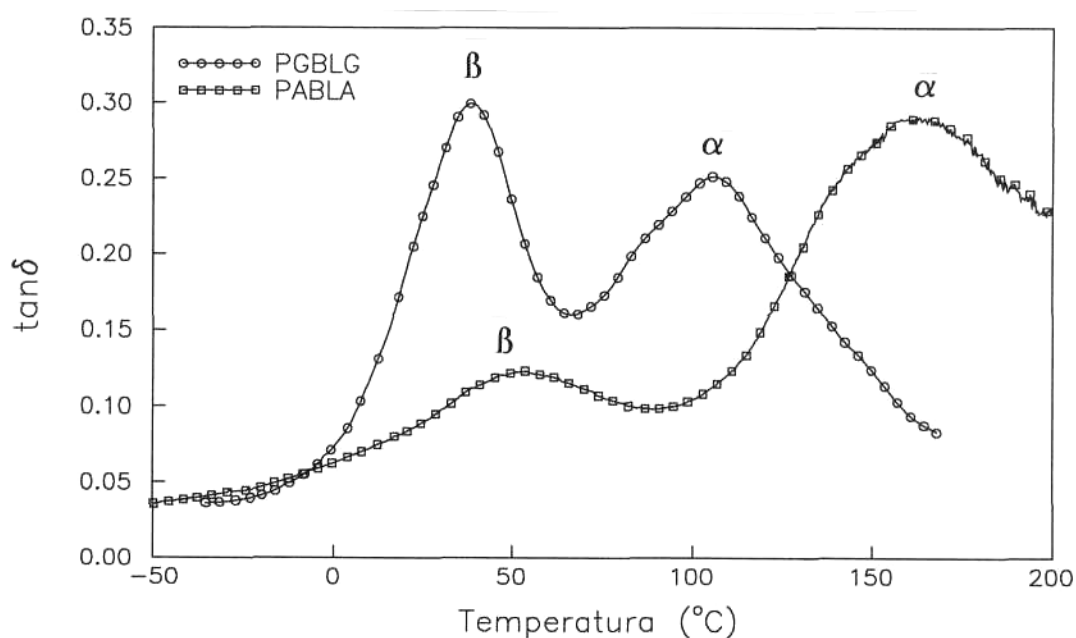
	PAPLA	PAIBLA	PANPLA
$\Delta E/E$	2,7	3,6	4,5
$T_{\beta} (^{\circ}\text{C})$	-49	0	92
$T_{\alpha} (^{\circ}\text{C})$	155	140	160



**Figura 8.25.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para PAPLA, PAIBLA y PANPLA.

#### 8.4.4. Comparación PABLA y PGBLG

En la **Figura 8.26** se muestra la variación de  $\tan \delta$  con la temperatura para PABLA y PGBLG. Tal como se ve en la **Tabla 8.7** la  $T_\beta$  y la  $T_\alpha$  aparecen a menor temperatura en PGBLG que en PABLA. El efecto de los dos metilenos adicionales en el grupo lateral del PGBLG ejercen un doble efecto. Por un lado confieren movilidad al grupo lateral y por otro "plastifican" la cadena principal y disminuyen las fuerzas cohesivas entre cadenas por un efecto espaciador. También puede observarse como PGBLG, con mayor tamaño de cadena lateral, presenta una transición  $\beta$  de mayor intensidad.



**Figura 8.26.** Variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura a la frecuencia de 10 Hz para PABLA y PGBLG.

**Tabla 8.7.** Intensidad de la relajación  $\beta$  ( $\Delta E/E$ ) y temperatura del máximo de  $\tan \delta$  para las relajaciones  $\beta$  y  $\alpha$  de PABLA y PGBLG.

	PABLA	PGBLG
$\Delta E/E$	7,6	15,1
$T_{\beta}(\text{°C})$	53	38
$T_{\alpha}(\text{°C})$	160	105

## 8.5. Conclusiones

1. En general los poli( $\alpha$ -alquil- $\beta$ ,L-aspartato)s muestran un comportamiento viscoelástico en que la contribución de la transición  $\beta$  (rotación de la cadena lateral) a la relajación total del material es mayoritaria.
2. El tamaño y forma de la cadena lateral influyen de manera importante en la temperatura e intensidad asociadas a la relajación  $\beta$ , así como en la relajación  $\alpha$  de la cadena principal. En concreto el poli( $\alpha$ -bencil- $\beta$ -L-aspartato) debido a la ausencia de los dos metilenos existentes en la cadena lateral del poli( $\gamma$ -bencil- $\alpha$ -L-glutamato), presenta respecto a este último menor movilidad apareciendo la relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  a mayor temperatura. Esta característica puede generalizarse para todos los poli( $\alpha$ -alquil- $\beta$ -L-aspartato)s, considerando los antecedentes existentes sobre los poli( $\gamma$ -alquil- $\alpha$ -L-glutamato)s.
3. Al aumentar la longitud de la cadena lateral aumenta la intensidad de la relajación  $\beta$  y en primera instancia aumenta la  $T_\beta$ . Sin embargo un efecto de "plastificación interna" tiende a disminuir la  $T_\alpha$  y en consecuencia puede disminuir  $T_\beta$ . El efecto observado de la longitud de la cadena lateral sobre  $T_\beta$  es un compromiso entre ambas tendencias.
4. Para un mismo número de átomos de carbono al aumentar la ramificación de la cadena lateral aumenta la rigidez disminuyendo la magnitud de la relajación  $\beta$  y aumentando  $T_\beta$ . El efecto contrario observado en determinados casos se interpreta como debido a un pobre empaquetamiento de las hélices. En general, el aumento de la ramificación tiende a aumentar  $T_\alpha$ .
5. Al aumentar el volumen de la cadena lateral aumenta la temperatura a la cual se produce la relajación  $\beta$  y al mismo tiempo aumenta la intensidad de esta relajación.