

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

*Departament de Física i Enginyeria Nuclear
Grup de Propietats Elèctriques dels Materials Aïllants*

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA
CRISTALIZACIÓN FRÍA Y DEL
ENVEJECIMIENTO FÍSICO EN LAS
RELAJACIONES DE LOS POLÍMEROS
MEDIANTE LA TÉCNICA DE
CORRIENTES ESTIMULADAS
TÉRMICAMENTE**

Autor: Juan Carlos Cañadas Lorenzo

Capítulo 1

1 POLÍMEROS

1.1 Introducción

La palabra polímero procede de la griega *polymerós*, que significa "compuesto de varias partes", y se emplea para denominar a las macromoléculas constituidas por una cadena de unidades básicas o monómeros repetidos que forman grandes cadenas de las formas más diversas.

Los polímeros pueden ser naturales o sintéticos, así como también orgánicos e inorgánicos. Aunque existen polímeros naturales de gran interés comercial, como por ejemplo el algodón y la seda, en la actualidad la mayor parte de los polímeros considerados más importantes son sintéticos, grupo al que pertenecen los materiales utilizados en el presente trabajo: Poli(etilen tereftalato) PET y poli(etilen naftalato 2,6 dicarboxilato) PEN.

Las reacciones de formación de los polímeros pueden clasificarse en tres tipos: polimerización, policondensación y poliadición. En nuestro caso, los polímeros de carácter comercial que utilizamos, se obtienen por policondensación o unión de moléculas polifuncionales efectuándose en la reacción la eliminación de una molécula menor, que generalmente es de agua.

En el caso particular del PET y PEN, la complejidad de la cadena da lugar a una rigidez en su estructura molecular que permite que los compuestos puedan presentarse con dos tipos diferentes de estructura: la del estado amorfo y la del estado cristalino. Para transformar el compuesto en material amorfo es necesario proceder a un enfriamiento rápido desde el fundido, mientras que la cristalización se puede obtener por efectos

térmicos o por tensiones y estiramientos mecánicos desde el material amorfo o también desde el fundido enfriando lentamente.

Esta familia de polímeros aromáticos: PET, PEN, presentan un gran potencial de cara a satisfacer las necesidades industriales de mayor rendimiento térmico, eléctrico y mecánico. En este capítulo se examinarán las propiedades físicas de los polímeros particularizando a los compuestos que nos interesan.

1.2 Morfología de los polímeros

Todos los materiales sólidos pueden agruparse de acuerdo a su estructura molecular en dos tipos básicos: cristalinos y amorfos. En estructuras cristalinas, las moléculas están dispuestas idealmente de una forma regular y ordenada, mientras que en las estructuras amorfas no existe ningún orden reconocible. En los polímeros la larga longitud de sus cadenas que facilita su enredo, así como, la alta viscosidad del material en estado fundido dificultan el ordenamiento de las cadenas y permite solamente una cristalización parcial. El esqueleto de los polímeros amorfos está formado por una distribución de elementos que de forma repetida constituyen la cadena molecular, si bien, sus cadenas se encuentran desordenadas y entrelazadas o enrolladas formando un conglomerado que suele denominarse *ovillo estadístico*.

Según Wunderlich [1-3], existen tres posibles distribuciones o macroconformaciones para las moléculas en un polímero (ver figura Fig. 1.2.1). Dos de estas formaciones están constituidas por cadenas ordenadas, son los llamados microcristales, que pueden ser debidas al plegamiento en zig-zag de una sola cadena o a la alineación de distintas cadenas. La tercera distribución es amorfa y está constituida por cadenas en completo desorden. La morfología de un polímero parcialmente cristalino que denominamos semicristalino, se compone normalmente de los tres tipos de macroconformaciones. Por esta razón, en los polímeros existen zonas de estructura ordenada junto con otras partes de las moléculas que se encuentran desordenadas. Esta morfología de los polímeros impide que se aplique en su estudio modelos de cristalización simples, típicos de otros sólidos.

En los polímeros semicristalinos que utilizamos (PET, PEN) las estructuras ordenadas pueden llegar a ocupar como máximo hasta un 50 % del volumen total de la muestra.

Son polímeros que no alcanzan grados de cristalinidad altos y que presentan velocidades de cristalización suficientemente lentas que permiten obtener material amorfo al enfriar de forma rápida al compuesto.

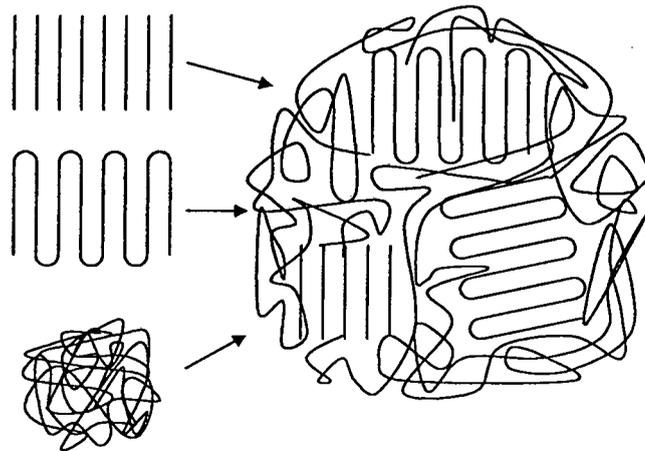


Fig. 1.2.1 Esquema de las tres macroformaciones que originan la estructura del polímero semicristalino

La cristalinidad en los polímeros depende considerablemente de las condiciones de cristalización, por ejemplo, la cristalización desde el estado fundido es siempre más imperfecta que la originada mediante una solución diluida del compuesto. A partir de las observaciones realizadas en polímeros cristalinos se han desarrollado diversos modelos cristalinos entre los que destaca el modelo de plegado de cadenas, formando capas que se llaman *lamelas*. Este modelo fue propuesto por Keller [4] y presenta una estructura de lamelas distribuidas en bandas, con las cadenas moleculares plegadas en zig.zag. En esta situación el material presenta dos fases de forma simultánea la cristalina y la amorfa.

El espesor máximo de las lamelas (varias docenas de nm) es considerablemente menor que el de las cadenas poliméricas (su longitud es de varios cientos de nm) y están orientadas de forma normal a las superficies de los estratos. El plegado de la cadena se produce durante la cristalización.

Los pliegues de las cadenas moleculares del extracto lamelar pueden ser irregulares ocasionando que algunos segmentos de cadena queden fuera de las lamelas, de esta forma estos segmentos junto con las colas de las cadenas son posibles puntos de unión

entre lamelas. Estas moléculas que forman puentes entre dos o más lamelas son responsables de la cohesión entre las mismas incrementando la rigidez del material.

Una vez comenzado el pliegue de las cadenas es frecuente que los cristalitas se agrupen radialmente a partir de un punto de nucleación, comenzando así un crecimiento radial y formando las denominadas *esferulitas*. En general, las esferulitas son radialmente simétricas y se desarrollan durante la cristalización en tres dimensiones, su crecimiento queda inhibido solamente por la entrada en contacto con una esferulita adyacente. La Fig. 1.2.2 muestra, esquemáticamente, el crecimiento de las esferulitas. Estas se componen de láminas cristalinas radialmente ordenadas en las cuales las cadenas poliméricas están a su vez ordenadas de forma normal a la dirección de crecimiento. Por otro lado, la parte amorfa queda distribuida en dos zonas: zona interesferulitas y zona interlamelar.

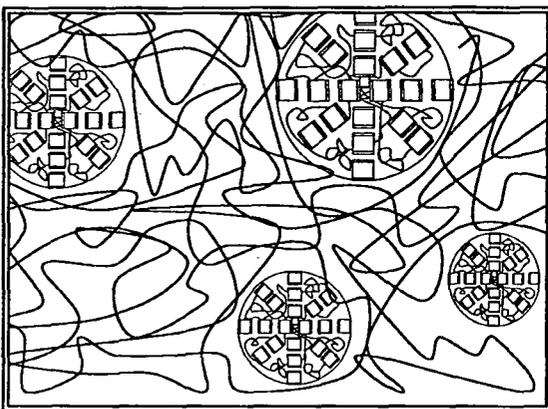


Fig a)

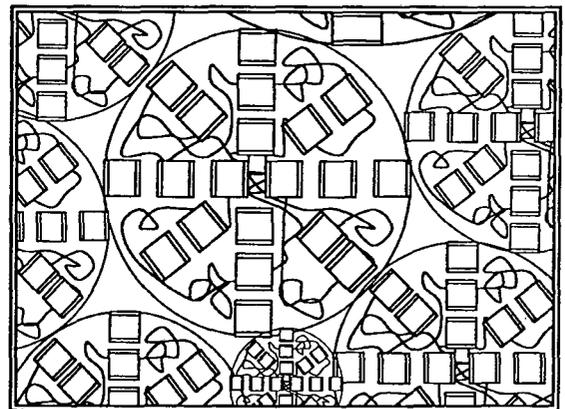


Fig b)

Fig. 1.2.2 Crecimiento de las esferulitas y ordenamiento de las láminas en torno al núcleo de las esferulitas. En la figura a) es predominante la zona amorfa interesferulitas, mientras que en la figura b) son predominantes las esferulitas.

Una de las causas principales de la nucleación es el grado de concentración de impurezas del material, que pueden ser debidas a hechos accidentales o por la agregación de algún material inorgánico en el compuesto durante su fusión. Si hay una elevada concentración de núcleos, entonces se desarrollarán estructuras cristalinas finas y el material será relativamente transparente. Si por el contrario sólo hay presente un pequeño número de núcleos, se desarrollarán estructuras más gruesas y el material será

opaco. Estos efectos pueden ser muy importantes tecnológicamente, por ejemplo, durante la fabricación de películas finas.

1.3 Factores que determinan el inicio y la evolución de la cristalinidad

1.3.1 Nucleación

Los orígenes de la nucleación en un polímero puro en la que no estén presentes partículas extrañas, son principalmente de carácter térmico debido a las fluctuaciones producidas por movimientos moleculares aleatorios que provocan el inicio de zonas cristalinas denominadas embriones. Estas zonas por encima del punto de fusión del material son inestables. El que el embrión tenga una vida fugaz, deshaciéndose, o se convierta en núcleo estable dando origen a una fase cristalina, depende de su tamaño. Por debajo del punto de fusión, hay un tamaño de núcleo crítico, dependiente de la temperatura en la que se encuentre el polímero. Los embriones que superan este tamaño crítico son susceptibles de crecer, por lo que pueden convertirse en núcleos cristalinos, con un ritmo de formación dado por [3, 5]:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_0}{dt} \frac{T}{\eta(T)} \exp\left(-\frac{G_a}{RT}\right) \quad (1.3.1)$$

donde G_a es la energía libre de activación para la formación de núcleos, $\eta(T)$ es la viscosidad del material, dN_0/dt es un factor normalizador y $T/\eta(T)$ representa el término de difusión de los núcleos.

Al iniciarse el proceso de enfriamiento controlado a partir del estado fundido la G_a disminuye progresivamente y en consecuencia aumenta la formación de núcleos. Si la temperatura continúa disminuyendo el ritmo de formación de núcleos alcanzará un valor máximo, a partir del cual, comenzará a disminuir rápidamente a medida que se aproxime a su transición vítrea. Esta disminución es principalmente consecuencia del aumento de la viscosidad del medio que origina una disminución de la flexibilidad molecular. Por estas causas, el efecto de la temperatura es problemático [6]. Como se observa en la Fig. 1.3.1, a temperaturas altas se favorece la cristalización, pero sólo a

bajas temperaturas permanecen estables los núcleos. El balance entre estas condiciones produce una velocidad máxima de nucleación a una temperatura intermedia.

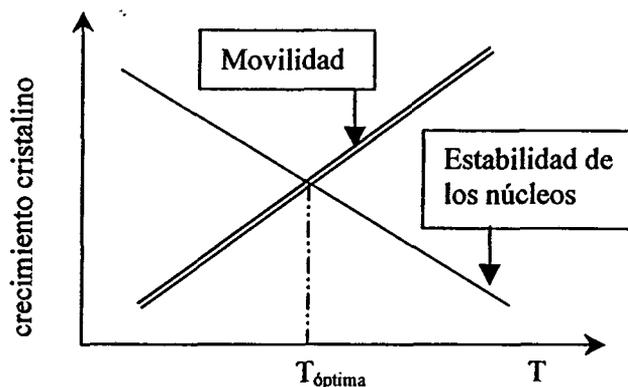


Fig. 1.3.1 Efectos de la temperatura sobre la movilidad y la estabilidad cristalina

Si el proceso de nucleación tiene lugar en todo el material con igual probabilidad se habla de nucleación homogénea. Por otra parte, puede ocurrir otro posible tipo de nucleación que se realice preferentemente en algunas zonas del material por la existencia de impurezas, partículas extrañas, cristalitos preexistentes, etc. La existencia de estas zonas favorece la formación de una distribución heterogénea de núcleos en el polímero.

Los aditivos pueden ser añadidos al polímero de forma voluntaria y a la vez han de cumplir una serie de condiciones que permitan la creación de nuevos núcleos. Entre estas condiciones se destacan que han de ser químicamente inertes respecto del polímero, tener un punto de fusión superior al del polímero y ser insolubles en el polímero fundido.

1.3.2 Crecimiento cristalino

Una vez constituidos los embriones, estos crecen condicionados por factores estructurales y cinéticos. Por ejemplo, entre los factores estructurales destacan la polaridad así como la regularidad y simetría de la estructura molecular, mientras que otro factor de carácter cinético como la flexibilidad de las cadenas según la temperatura influye en la velocidad de crecimiento cristalino.

En general, el crecimiento cristalino se produce en dos etapas la primaria y la secundaria (perfección de los cristales existentes a una temperatura) que se ajustan a diferentes modelos cinéticos [7]. En el caso de algunos polímeros la cristalización secundaria no se pone de manifiesto [5], siendo así válidos los modelos cinéticos básicos basados en la ecuación de Avrami.

Los factores estructurales y cinéticos son principalmente:

Factores estructurales

- **Polaridad molecular:** la polaridad aumenta la atracción entre las cadenas adyacentes y, por lo tanto, en materiales como el PET y en el PEN favorece el ordenamiento de las cadenas aumentando la estabilidad cristalina.
- **Regularidad estructural:** la regularidad estructural de las cadenas moleculares mejora su colocación y acomodación en la red cristalina. La regularidad se debe a:
 - **Simetría:** una mayor simetría de las cadenas ocasiona polímeros más cristalinos. Particularmente un número par de carbonos entre grupos ésteres mejora la simetría de las cadenas, como por ejemplo, en los poliésteres.
 - **Tacticidad:** Los polímeros isotácticos y los sindiotácticos tienen regularidad estructural favoreciendo la cristalinidad, mientras que los atácticos son amorfos.
 - **Configuración Cis-Trans:** la configuración Cis genera irregularidades en la cadena empeorando el crecimiento cristalino. En cambio la configuración Trans dispone de mayor regularidad estructural. De esta manera, un polímero con una configuración predominante Trans, cristaliza más rápido que el polímero isómero de configuración predominante Cis.
 - **Ramificaciones:** las ramificaciones estructurales del polímero dificultan la aproximación de las cadenas y su ordenamiento, disminuyendo la cristalización.

- **Copolimerización:** la copolimerización se usa industrialmente para reducir la temperatura de fusión de polímeros, como por ejemplo, los poliésteres, y en general rompe la regularidad estructural del compuesto disminuyendo así su cristalinidad.
- **Plastificantes:** los plastificantes son sustancias que se agregan a los polímeros para aumentar su flexibilidad, actuando como separador de cadenas moleculares. Los efectos de los plastificantes sobre la cristalinidad son semejantes a los que produce la copolimerización reduciéndose la cristalinidad de compuesto.
- **Peso molecular:** los polímeros de bajo peso molecular, con cadenas más cortas, tienen una alta concentración de extremos de cadenas que restan regularidad a la estructura. Por esta razón, en la mayoría de los casos tienen una baja cristalinidad. Por otra parte, los polímeros de alto peso molecular tienen una dificultad distinta que es la larga longitud de sus cadenas. De esta forma, los polímeros con peso molecular bajo o muy alto alcanzan, por distintas causas, grados de cristalinidad bajos, y en consecuencia existe un intervalo intermedio de pesos moleculares que es óptimo para la cristalinidad.

Factores cinéticos

- **Flexibilidad molecular:** En la cristalización de los polímeros son fundamentales los pliegues de las cadenas moleculares que permitan su acomodación a la estructura lamelar. Los grupos que forman el esqueleto del polímero deben tener suficiente flexibilidad para girar. En el PET y PEN la estructura química que más influye sobre la flexibilidad de las cadenas son los grupos aromáticos. Estos grupos constituidos por los anillos bencénicos producen rigidez en las moléculas y en consecuencia favorecen la cristalización. En el caso del PET y PEN los grupos aromáticos forman parte del esqueleto y si, además, dispone de una configuración Trans el compuesto cristalizará adecuadamente.

- Condiciones térmicas de cristalización:
 - Cristalización isotérmica: la temperatura escogida para provocar la cristalización debe estar situada entre la temperatura de transición vítrea y la de fusión, así como ser adecuada para que el material cristalice de forma óptima, pues una temperatura excesivamente baja restringe la movilidad y una temperatura alta rompe la estabilidad cristalina. El número y el tamaño de los cristales en crecimiento dependen ampliamente de la temperatura de cristalización.
 - Cristalización fría no isotérmica: la cristalización fría no isotérmica se basa en cristalizar al material amorfo por calentamiento a una velocidad controlada. Esta cristalización provoca un crecimiento cristalino general de todos los embriones o gérmenes de núcleos asociados a cada temperatura del recorrido.

1.4 Transición vítrea

A temperaturas altas los polímeros se encuentran en un estado de líquido viscoso disponiendo las cadenas moleculares de una movilidad elevada. El enfriamiento del líquido por debajo de su punto de fusión normalmente estimula la formación de un sólido cristalino, si bien este proceso no es nunca instantáneo. Para que se produzca la cristalización se requiere cierto tiempo y la participación de procesos de difusión en que los átomos o las cadenas moleculares adopten sus configuraciones energéticas mínimas. Si la velocidad de enfriamiento desde la temperatura de fusión es lo bastante elevada como para inhibir la cristalización, se alcanzará un estado metaestable, que corresponde a un líquido sobreenfriado de gran viscosidad. En tal estado, los movimientos moleculares necesarios para estimular la cristalización se verán sumamente restringidos. A mayor enfriamiento aumentará la viscosidad (o disminuirá la movilidad molecular), alcanzándose valores en torno a 10^{10} - 10^{13} poise. Una vez que el enfriamiento alcance la temperatura correspondiente a la *transición vítrea* (T_g) del material, los movimientos moleculares disminuyen de forma considerable convirtiéndose el material en un sólido amorfo (Fig. 1.4.1), y produciéndose variaciones muy rápidas de numerosas propiedades del material [8-10]: el volumen específico, la entalpía, la entropía, la permitividad, el calor específico, etc.

Desde el punto de vista termodinámico, existen diferentes tipos de transiciones como por ejemplo, la fusión y la cristalización que se conocen como transiciones de primer orden. Las transiciones de primer orden se caracterizan por disponer de una función de Gibbs o entalpía libre $G=U+PV-TS$ que medida en función de las propiedades de estado (P, V, T) es una función continua, mientras que su primera derivada es discontinua. Existen otras transformaciones de segundo orden caracterizadas por una continuidad de la función de Gibbs y su primera derivada con respecto a las variables de estado, mientras que presenta una discontinuidad en su segunda derivada. La transición vítrea tiene aspecto de transición termodinámica de segundo orden, pero no cumple de forma estricta algunas características propias de este tipo de transiciones dada su dependencia tanto temporal como de otros parámetros cinéticos. De esta forma no cumple las ecuaciones termodinámicas de las transiciones de segundo orden y es necesario añadir parámetros de orden interno que las transformen.

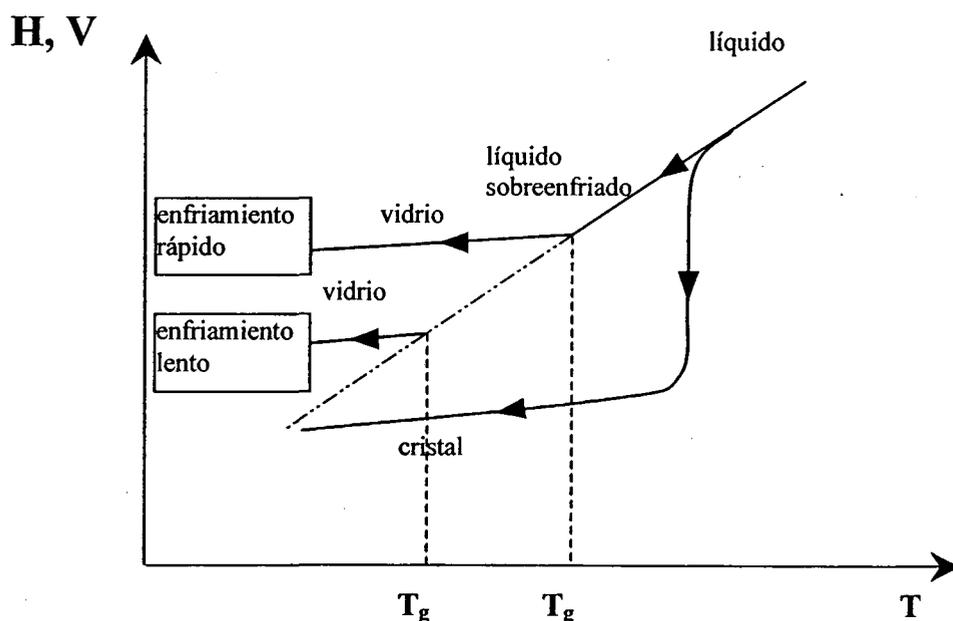


Fig. 1.4.1 Evolución de la entalpía o volumen libre en función de la temperatura que da lugar a la formación de material cristalino o vítreo según el tipo de enfriamiento seguido.

La transición vítrea está relacionada con los movimientos de los segmentos del polímero. Conforme disminuye la temperatura el material evoluciona disminuyendo el volumen libre (Fig. 1.4.1), los segmentos de la cadena tienen cada vez más dificultad

para rotar. Por debajo de T_g , las cadenas se hallan con una movilidad muy restringida [11]. En esta situación el material se encuentra en un estado vítreo, con una rigidez que aunque no impide la vibración molecular sí restringe considerablemente los movimientos de las cadenas que tienen tendencia a cambiar de posición y alcanzar una situación de equilibrio cristalino.

El estado vítreo lo alcanzan diferentes polímeros a distintas temperaturas ya que la T_g depende de las propiedades de cada compuesto como: de las interacciones moleculares, de la flexibilidad de la cadena, de la estructura lineal ramificada o reticulada, así como del peso molecular propio del material. El efecto del peso molecular sobre la temperatura de transición vítrea se debe principalmente a los extremos de la cadena, ya que disponen de mayor movilidad y generan mayor flexibilidad al polímero. De esta manera, los polímeros de bajo peso molecular tienen una mayor concentración de extremos y originan un mayor volumen libre, por lo tanto la T_g es menor. Una de las ecuaciones experimentales típicas, basadas en la teoría del volumen libre, que relacionan la T_g con el peso molecular es:

$$T_g = T_\infty - \frac{A}{M^b} \quad (1.4.1)$$

donde T_∞ representa la temperatura de transición vítrea para el polímero con peso molecular infinito, A y b son constantes empíricas que dependen del volumen libre del material y M es el peso molecular promedio. Esta igualdad generalmente es válida para un amplio número de polímeros con el valor de $b=1$, aunque existen excepciones en algunos materiales que ocasionan una variación del exponente b .

Un parámetro muy importante para la localización de la T_g es la velocidad a la cual el polímero se enfría. En la Fig. 1.4.1 se observa como una variación rápida de la temperatura ocasiona que la temperatura de transición vítrea se presente a temperaturas más elevadas que la obtenida en enfriamientos lentos. Esta situación se debe a que inicialmente, a temperaturas altas, el tiempo requerido para que las cadenas del polímero adquieran las nuevas configuraciones de equilibrio es pequeño, comparado con el tiempo experimental en el que la muestra se encuentra a esa temperatura. Por este motivo, la evolución de la entalpía sigue la línea de equilibrio. Al atravesar la zona de la transición el tiempo necesario para adquirir las nuevas configuraciones de equilibrio (en

función de la temperatura) es muy superior al tiempo real, lo que ocasiona que la entalpía del compuesto abandone la línea de equilibrio. De esta forma la T_g representa la temperatura en la que ambos tiempos, el necesario para equilibrar las cadenas y el experimental, coinciden. Por ello la transición vítrea es un fenómeno cinético que depende de la velocidad de enfriamiento experimental que se utilice.

1.5 Envejecimiento físico

Durante medio siglo los estudios científicos han demostrado que los sólidos amorfos no se encuentran en un estado de equilibrio termodinámico a temperaturas por debajo de su transición vítrea. Estos materiales presentan procesos de relajación lentos que intentan establecer el equilibrio y durante los cuales muchas propiedades del material cambian. Para comprender estos procesos, denominados: *relajación estructural o envejecimiento físico* [12] y poder distinguirlos del envejecimiento químico (degradación térmica, foto-oxidación, etc.), es necesario considerar los mecanismos que fomentan la formación vítrea [13] en el material, determinando su evolución futura.

Los materiales amorfos obtenidos por enfriamiento rápido deben considerarse como líquidos sobrenfriados solidificados cuyo volumen, entalpía y entropía son mayores de lo que serían si estuvieran en estado de equilibrio. La evolución a temperaturas inferiores a T_g da lugar a que diversas propiedades dependientes de la temperatura varíen en el mismo sentido que durante el enfriamiento a lo largo del intervalo T_g ; el material se hace más rígido y quebradizo, su constante dieléctrica desciende al tiempo que también varía su coeficiente de expansión, su capacidad calorífica, etc.

Al situarnos a temperaturas por debajo de T_g , el polímero queda en un estado vítreo cuya descripción requiere, además de las habituales variables de estado, un parámetro de orden interno. Este parámetro de orden es, según Fox y Flory [14], el denominado volumen libre. De esta manera el volumen total se puede dividir en dos partes: volumen ocupado y volumen libre. Este último corresponde a huecos que quedan libres entre las cadenas moleculares. Largos intervalos de tiempo de envejecimiento pueden dar lugar a cambios estructurales de volumen debido a la relajación del material que ocasiona un aumento de los repliegues o empaquetamiento.

En el caso de los polímeros el envejecimiento físico afecta a todos los materiales amorfos o parcialmente cristalinos, produciéndose una aproximación gradual del volumen libre del estado vítreo alcanzado con el volumen que corresponde a la línea de equilibrio. Al estudiar los distintos aspectos relativos al envejecimiento, es interesante aplicar el concepto de volumen libre en su forma cualitativa, para explicar de un modo sencillo su origen y sus características básicas.

1.6 Teoría del volumen libre

La movilidad de transporte (M) de las partículas en un sistema condensado depende, principalmente, del grado de empaquetamiento o del volumen libre. Esta movilidad descenderá a medida que aumente el grado de empaquetamiento, lentamente al principio, pero cada vez más rápido. Superado cierto grado de empaquetamiento, la movilidad caerá en picado hasta cero (Fig. 1.6.1). La formulación más conocida de este principio es la llamada ecuación de Doolittle [15] (1.6.1), desarrollada históricamente para explicar que la dependencia de la viscosidad de los líquidos con respecto a la temperatura no sigue la ley de Arrhenius:

$$\ln \eta = \ln A + B \frac{v - v_F}{v_F} \quad (1.6.1)$$

donde η es la viscosidad, v es el volumen específico y v_F es el volumen libre, definido a partir del volumen específico límite, v_0 , como $v_F = v - v_0$.

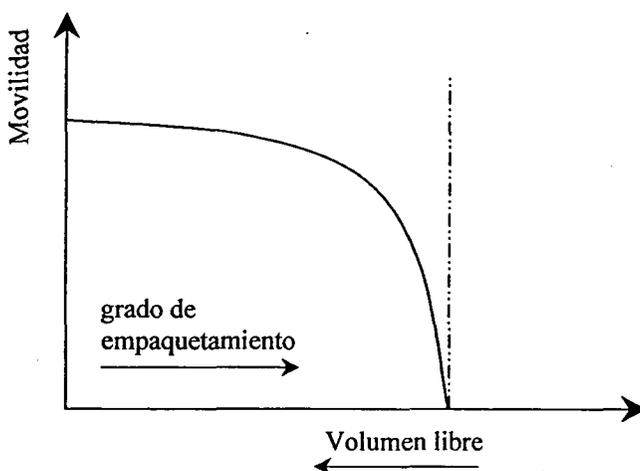


Fig. 1.6.1 Dependencia de la movilidad con el volumen libre.

El concepto de volumen libre fue introducido a continuación para describir el comportamiento de fusión de los polímeros en el trabajo de Williams-Landel y Ferry [16]. Este trabajo puso de manifiesto que, suponiendo un aumento lineal del volumen libre con la temperatura, la ecuación empírica, conocida como ecuación WLF, podía derivarse directamente de la ecuación Doolittle, resultando:

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)} \quad (1.6.2)$$

Esta ecuación (1.6.2) es válida para todos los polímeros suponiendo:

- a) que el volumen libre a $T = T_g$ sea el 2.5 % del volumen total del polímero, y
 b) la variación del coeficiente de expansión térmica $\alpha = \left. \frac{1}{v_0} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$ sea $\Delta\alpha = 4.8 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

La forma general de esta ecuación empírica de WLF es:

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = - \frac{C_1(T - T_\infty)}{C_2 + (T - T_\infty)} \quad (1.6.3)$$

Normalmente, se toma como referencia la temperatura T_∞ , una temperatura situada a 50 K por debajo de T_g . Williams, Landel y Ferry han demostrado que un gran número de polímeros pueden ser descritos por la ecuación (1.6.3).

Cuando el polímero es enfriado a partir de la fusión, v_F y M disminuyen simultáneamente. Puesto que el volumen libre está constituido por huecos y las moléculas se atraen unas a otras, la existencia del volumen libre representa un incremento de la energía interna ΔU respecto al estado de volumen libre nulo. El volumen libre existe porque va también acompañado de un aumento de la entropía, ΔS . De hecho, v_F tiene en la fusión justamente el valor al cual ΔU compensa $T\Delta S$. Una disminución de la temperatura reduce la importancia del término $T\Delta S$, con lo que v_F y M disminuirán simultáneamente. Este comportamiento se ilustra esquemáticamente en la Fig. 1.6.2 , donde se supone una dependencia lineal para v_F en función de T , así como M muestra una disminución de pendiente a medida que v_F aumenta, tal y como anticipa la ecuación de Doolittle.

Los cambios en v_F determinan M , mientras que M determina la velocidad dv_F/dt a que v_F varía en un proceso esencialmente no lineal. Por debajo de determinada temperatura, M se ha reducido hasta tal punto que v_F casi deja de disminuir con la temperatura. El material pasa entonces por su transición vítrea, en tanto que con un posterior enfriamiento v_F podrá variar sólo muy ligeramente y con lentitud.

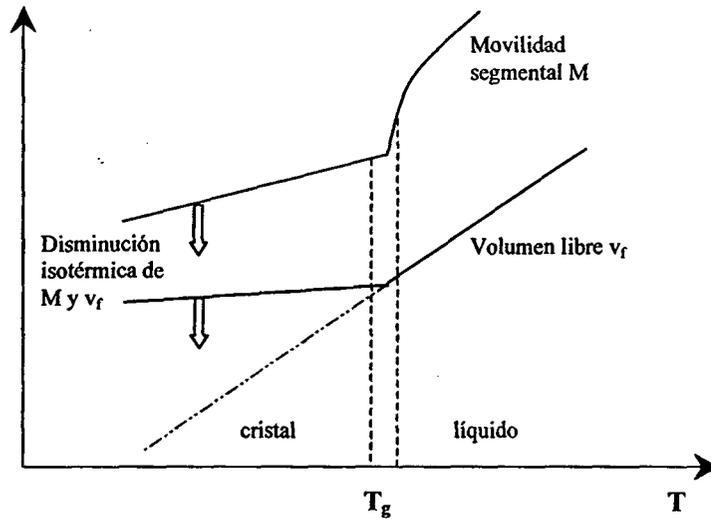


Fig. 1.6.2 Movilidad y volumen libre en función de la temperatura

Una segunda consecuencia es que por debajo de T_g la movilidad, así como v_f , no pueden llegar a cero en un tiempo finito. Una disminución de M precisa de una disminución de v_f , para lo que debe haber una mínima movilidad; por consiguiente, sólo puede irse hacia el estado de movilidad cero de forma asintótica. Puesto que en esta fase, v_f es pese a todo mayor de lo que sería en equilibrio, el volumen seguirá descendiendo lentamente durante el envejecimiento, igual que lo hará la movilidad con las correspondientes alteraciones en todas aquellas propiedades del polímero vítreo que dependan de la misma. Para temperaturas muy por debajo de T_g este proceso es muy lento, de tal forma que se puede considerar el envejecimiento físico prácticamente despreciable para los intervalos de tiempo utilizados de forma experimental.

1.7 Bibliografía:

1. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics Vol 1*, (1973), Academic Press, New York.
2. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics Vol 2*, (1976), Academic Press, New York.
3. Eisele, U., *Introduction to polymer physics*, (1990), Springer-Verlag, New York.
4. Keller, A., *J. Polym. Sci.*, **29**, (1959), 151.
5. Sharples, A., *Introduction to polymer crystallization*, (1966), Edward Arnold. U.K.
6. Elyashevich, G.K., Poddubny, V.I., *J. Macromol. Sci-Phys*, **29** (2/3), (1990), 249.
7. Pérez-Cárdenas, F., Castillo, L.F. and Vera-Graziano, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43** (4), (1991), 779.
8. Champetier, G., Monnerie, L., *Introducción a la química macromolecular*, (1973), Espasa-Calpe.
9. Ureta, E., *Polímeros*, (1989), Limusa.
10. Krevelen, V., *Properties of polymers*, (1976), Elsevier, Amsterdam.
11. Kovacs, A.J., *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3**, (1964), 394.
12. Struik, L.C.E., *Physical ageing in amorphous polymers*, (1978), Elsevier, Amsterdam.
13. McKenna, G.B., *Comprehensive Polymer Science. Polymer Properties*, vol 1, 2, (1990), pp331-362, Pergamon Ed., Oxford.
14. Fox, T.G., Flory, P.J., *J. Appl. phys.*, **21**, (1950), 581.
15. Doolittle, A.K., *J. Appl. phys.*, **22**, (1951), 1031.
16. Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D., *J. Am. Chem Soc.*, **77**, (1955), 3701.