

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 4

4 MONTAJE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales utilizados: PET, PEN

Los materiales utilizados para la elaboración de este trabajo han sido principalmente el poli(etilen tereftalato) PET y el poli(etilen naftalato-2,6-dicarboxilato) PEN siendo ambos polímeros compuestos aromáticos que constituyen un importante grupo de sustancias basadas en el benceno, C_6H_6 . Ambos poliésteres PET y PEN son preparados a partir del etilenglicol y de ácidos como el tereftalático y el naftoico respectivamente. El PEN es un nuevo poliéster aromático de la misma familia química que el PET, del que solo difiere por el doble anillo aromático de naftalato, en lugar del único anillo bencénico del PET. En ambos materiales los grupos aromáticos forman parte del esqueleto de la cadena facilitando la rigidez molecular, y su distribución simétrica permite que los materiales a partir de la fusión cristalicen, ya sea por efectos térmicos o por tensión o por ambos factores combinados.

En el terreno de la electrónica y de la ingeniería eléctrica, el PET ha sido uno de los primeros polímeros utilizado para la formación de electretes mediante la polarización de láminas delgadas. Estas películas dieléctricas de PET disponen de una flexibilidad importante que permiten la creación de micrófonos capacitativos, pues la polarización del material permanece uniformemente constante durante largos periodos de tiempo. El PEN ha sido desarrollado como material dieléctrico en forma de película, debido a sus mejores características térmicas y a su mejor resistencia a la radiación respecto al PET y demás polímeros utilizados en la fabricación de películas dieléctricas (PP, etc.). Por otra parte, es destacable la posibilidad de obtener películas finas de hasta $0,9 \mu m$ de espesor, dando así respuesta a los exigentes requisitos de la ingeniería eléctrica, como por ejemplo, la demanda de una vida más larga para los dispositivos eléctricos, y la

miniaturización de los condensadores. Las propiedades térmicas de las láminas de PEN permiten su uso para una gran variedad de aplicaciones como placas flexibles de circuitos impresos, en que se ve sometido a elevadas temperaturas durante las operaciones de soldadura.

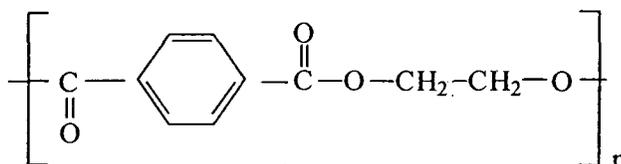
En el caso del PET, el material nos ha sido facilitado como polímero comercial por dos empresas diferentes. Las primeras muestras de PET nos las suministró La Seda de Barcelona S.A. bajo la forma de grano amorfo ($X_c=3\%$), mientras que las utilizadas posteriormente son de la empresa Hoechst Ibérica S.A. en forma de láminas amorfas ($X_c=8\%$) con distintos espesores (Hosta PET ®). Una vez preparadas las muestras, la única diferencia apreciable que detectamos entre ellas por DSC es un pequeño desplazamiento de la temperatura de transición vítrea ocasionado por el aumento del grado de cristalinidad del Hosta PET, con el consiguiente pequeño desplazamiento de los picos de corriente registrados.

El PEN (marca Kaladex) nos ha sido suministrado por el Dr. A. Tourelle desde el Laboratorio de Electrotécnica (LEM) de la Universidad de Montpellier II, por nuestra participación en los proyectos de investigación del programa europeo ARPEGE (Applications and researches on polymers in electrical engineering: correlations between structures and electronic propeties).

4.1.1 Características del PET

La policondensación del ácido tereftálico que forma macromoléculas con alta simetría molecular, facilita la formación de poliésteres aromáticos cristalinos. Entre los polímeros aromáticos con posible estructura cristalina se encuentra el PET.

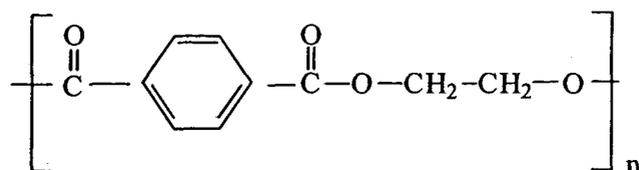
Este polímero en estado amorfo presenta una configuración en la que las cadenas adoptan mayoritariamente la forma cis:



Consta de un anillo bencénico que provoca la rigidez en las moléculas reduciendo la posible cristalización del material. A su vez, presenta grupos ésteres polares así como el grupo $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ de los glicoles. La forma *cis* es asimétrica y es responsable del momento dipolar neto que es de unos 0,7 Debyes. El valor de la T_g obtenido por DSC está situado entre 77 °C (muestras de La Seda S.A.) y 80 °C (muestras de Hoechst Ibérica S.A.).

La temperatura de fusión del material se encuentra situada alrededor de los 260 °C y realizando un enfriamiento rápido (*quenching*) desde el estado fundido hasta la temperatura ambiental se obtiene un material en estado amorfo con un grado de cristalinidad alrededor del 3 %.

En un proceso de calentamiento una vez que la temperatura de la muestra se encuentra próxima a la T_g los grupos $-\text{CH}_2-$ comienzan a rotar. Estos movimientos locales van aumentando hasta alcanzar una temperatura en la cual comienza el proceso de cristalización del material. Para cristalizar es preciso que la cadena adopte una distribución más simétrica siendo así predominante la configuración *trans*:



En general los polímeros semicristalinos, estudiados mediante difracción de rayos X [1], presentan difracciones discretas correspondientes a las celdas cristalinas del material que permiten calcular las dimensiones de las mallas de la red. En particular el PET da lugar a difracciones que corresponden a celdas cristalinas triclinicas, con parámetros: $a=0.456$ nm, $b=0.594$ nm, $c=1.075$ nm, $\alpha=98.5^\circ$, $\beta=118^\circ$ y $\gamma=112^\circ$. El eje *a* se encuentra situado a lo largo de la línea de interacción de los electrones situados en los anillos bencénicos, el eje *b* está sobre la dirección dipolo-dipolo entre las cadenas, y por último el eje *c*, situado en la dirección de las cadenas del polímero, nos indica la distancia de repetición correspondiente a la macromolécula en completa extensión y con una distribución *trans* de los grupos ésteres sucesivos.

La investigación por espectrofotometría infrarroja permite conocer la orientación de las cadenas del polímero en estado sólido. Al incidir luz polarizada sobre el polímero ésta es absorbida por las moléculas en vibración cuando el campo eléctrico de la onda incidente posee una componente en la dirección del momento dipolar propio de la vibración molecular. Esta absorción puede ser nula o máxima según la dirección de la polarización sea normal o paralela al momento dipolar. Este fenómeno de la variación de la absorción según la dirección de la polarización llamado dicroísmo se presenta en el PET estirado en frío para la vibración de CO a 1725 cm^{-1} lo que indica que este enlace está situado perpendicularmente a la dirección de la cadena principal. Asimismo los análisis de la orientación de los anillos bencénicos permiten afirmar que el plano de los anillos está situado en el mismo que el del grupo CO [2].

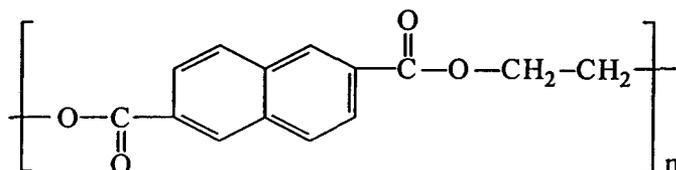
Mediante la técnica de caracterización por infrarrojos se comprueba la isomería rotacional del grupo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ que corresponde a bandas de absorción de $5\text{ }\mu\text{m}$ del PET en estado amorfo y de $15\text{ }\mu\text{m}$ en el cristalino.

Los estudios realizados por pérdidas dieléctricas y por corrientes de despolarización permiten analizar los efectos que provocan las diferentes transiciones de fase del polímero sobre sus propiedades dieléctricas. Concretamente, como ya se describe en posteriores capítulos, se observa un pico α asociado con la transición vítrea que aparece alrededor de los $80\text{ }^\circ\text{C}$ y se desplaza hacia temperaturas más altas al aumentar el grado de cristalinidad de las muestras ($100\text{ }^\circ\text{C}$ con $X_c=45\%$). Por otro lado, existen otras transiciones β_1 , β_2 , β_3 [3] situadas a -70 , -105 y $-165\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente. Todas decrecen en intensidad con el incremento de la cristalinidad. Según Reddish [4] β_1 parece estar relacionada con los grupos finales hidroxílicos y los picos β se pueden atribuir a movimientos locales de las cadenas laterales dentro de las fases amorfa y cristalina. A temperaturas ultrabajas en el PET cristalino aparecen dos transiciones criogénicas a $-230\text{ }^\circ\text{C}$ y $-255\text{ }^\circ\text{C}$ que se atribuyen a movimientos de segmentos moleculares en el interior de las zonas cristalinas del material.

4.1.2 Características del PEN

El PEN es un polímero cuyo proceso de síntesis fue descrito por primera vez por Cook [5] en 1948. Más recientemente, en 1972 [6] se describió como el PEN sintetizado mediante policondensación de ácido naftoico y etilenglicol pueden dar lugar a un polímero supuestamente cristalino. Posteriormente, con estudios calorimétricos, Zachmann [7] comprobó que el PEN es cristalizable. El punto de fusión se encuentra en 280°C y como en el PET mediante un enfriamiento rápido desde la fusión hasta la temperatura ambiente puede obtenerse el polímero en estado amorfo.

La unidad estructural del PEN es:



Una propiedad característica del PEN es que presenta dos estructuras cristalinas llamadas modificación α y modificación β [7, 8]. La modificación α tiene una estructura de celda unitaria triclinica, con los siguientes parámetros: $a = 0,651$ nm, $b = 0,575$ nm, $c = 1,32$ nm; $\alpha = 81,33^\circ$, $\beta = 144^\circ$ y $\gamma = 100^\circ$. La densidad es $1,407$ g/cm³. Esta estructura se puede obtener por estiramiento cuando el material se orienta biaxialmente, ya que mediante rayos X se observó que los planos de naftaleno se orientan preferentemente en paralelo a la superficie de las películas estiradas biaxialmente. A temperaturas elevadas las películas del PEN son más sensibles al estiramiento que las del PET en idénticas condiciones. La estructura cristalina llamada modificación β , fue observada y parcialmente caracterizada por Zachmann, esta estructura se caracteriza por una punto de fusión más elevado y por unas propiedades mecánicas mejoradas. Su celda unitaria es triclinica, con parámetros $a = 0,926$ nm, $b = 1,559$ nm, $c = 1,273$ nm; $\alpha = 121,6^\circ$, $\beta = 95,57^\circ$ y $\gamma = 122,52^\circ$. La densidad es $1,439$ g/cm³.

La estructura α cristaliza a 160 °C, temperatura alrededor de la que se realizan los estudios del presente trabajo, mientras que la estructura β cristaliza a 245 °C. La modificación β de alta temperatura es termodinámicamente más estable pero más difícil de nuclear que la modificación α de baja temperatura.

En un estudio de las características térmicas del PEN, Cheng [9] estableció que la temperatura de transición vítrea, T_g , puede variar entre 114 y 123 °C en función del grado de cristalinidad de las muestras y de la velocidad de calentamiento. Por debajo de una temperatura de cristalización de 217 °C existe una amplia zona de transición vítrea, con el consiguiente desplazamiento de T_g según el grado de cristalinidad. Por encima de esta temperatura de cristalización observó que la T_g permanece prácticamente constante. De esta forma, se puede suponer que con determinadas condiciones de cristalización pueden crearse cristales defectuosos que disponen de una temperatura de fusión menor, lo que provoca variaciones de T_g y la formación de zonas amorfas rígidas.

En análisis de la estructura del PEN mediante rayos X demuestra que todos los átomos de una cadena son coplanarios excepto los de hidrógeno correspondientes a tramos de cadena abierta. Es ésta una diferencia importante respecto al PET, cuyo anillo de benceno forma un ángulo de 12° con el plano del carbonilo, lo que favorece más a una estructura cristalina.

Krause [10] recoge un análisis detallado del PEN por infrarrojos comparando los espectros de los poliésteres no estirados y estirados. Al estudiar las bandas asociadas a $\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{-O}$ -, se observa, por ejemplo en el PEN, la banda σ a 1477 cm^{-1} intensificada y la banda π a 1433 cm^{-1} debilitada por el estiramiento o el tratamiento térmico. Estas bandas están relacionadas con las vibraciones de flexión de las moléculas CH_2 . Por otro lado, las vibraciones CO corresponden a la zona comprendida entre 800 y 1100 cm^{-1} , en esta zona se observa una variación espectral en torno a los 968 cm^{-1} . Con el calentamiento, la banda a 968 cm^{-1} disminuye en intensidad y aparece una nueva banda a 1005 cm^{-1} . Este comportamiento se atribuye a las interacciones intermoleculares bajo las características cristalinas propias del PEN. Se considera que el origen de las interacciones intermoleculares es el denso empaquetamiento de las moléculas en las celdas unitarias, generándose así nuevas bandas que aumentan en intensidad con la cristalización.

Mediante la aplicación de distintas técnicas, corrientes de despolarización (TSDC), pérdidas dieléctricas (DEA) y análisis dinámico mecánico (DMA)[11], hemos localizado en PEN amorfo diferentes relajaciones $\beta(T_m=-70 \text{ °C})$, $\beta^*(T_m=60 \text{ °C})$, $\alpha(T_m=130 \text{ °C})$ y $\rho(T_m=170 \text{ °C})$, así como a bajas temperaturas también se detecta otra transición γ muy influenciada por la humedad del material. Todas estas relajaciones

tienen comportamientos semejantes al PET en función del aumento del grado de cristalinidad como ya se describe en capítulos posteriores.

4.2 Preparación de las muestras

Las muestras de PET y PEN (de carácter comercial) que disponemos tienen un grado de cristalinidad que para determinadas experiencias no nos interesa. Para solucionar este inconveniente y poder disponer de materiales totalmente amorfos se debe de proceder a la fabricación propia de las muestras a partir del material comercial. Los filmes los preparamos mediante fusión de los compuestos entre placas de aluminio, que comprimen al material hasta alcanzar el grosor deseado, inmediatamente se enfrían bruscamente (quenching) mediante inmersión en agua hasta alcanzar la temperatura ambiente. De esta forma se consiguen muestras de X_c inferior al 3%. De las placas obtenidas se recortan las muestras, de diferentes diámetros, para poder realizar las medidas en las distintas técnicas.

Con objeto de evitar que en las medidas de despolarización aparezcan picos de corriente, debidos a cargas superficiales generados durante la polarización, y poder conseguir un mejor contacto entre los electrodos y la muestra, se metalizan ambas caras con aluminio mediante su evaporación en el vacío. De esta manera, se evita la existencia de una capa de aire entre la muestra y el electrodo.

Antes de comenzar los procesos de polarización en los materiales todas las muestras se someten a calentamientos previos hasta unas temperaturas situadas alrededor de 20 °C por encima de la T_g propia del compuesto. Mediante este calentamiento se pretenden eliminar las posibles tensiones internas que puedan originarse en el proceso de preparación de las muestras, además, suprimir, en el caso de muestras ya utilizadas, los efectos residuales de las polarizaciones anteriores a las que se sometió el film.

4.3 Técnicas experimentales

En este apartado se describen de forma breve las técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Corrientes Estimuladas Térmicamente (TSC) y Pérdidas Dieléctricas (DL).

4.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

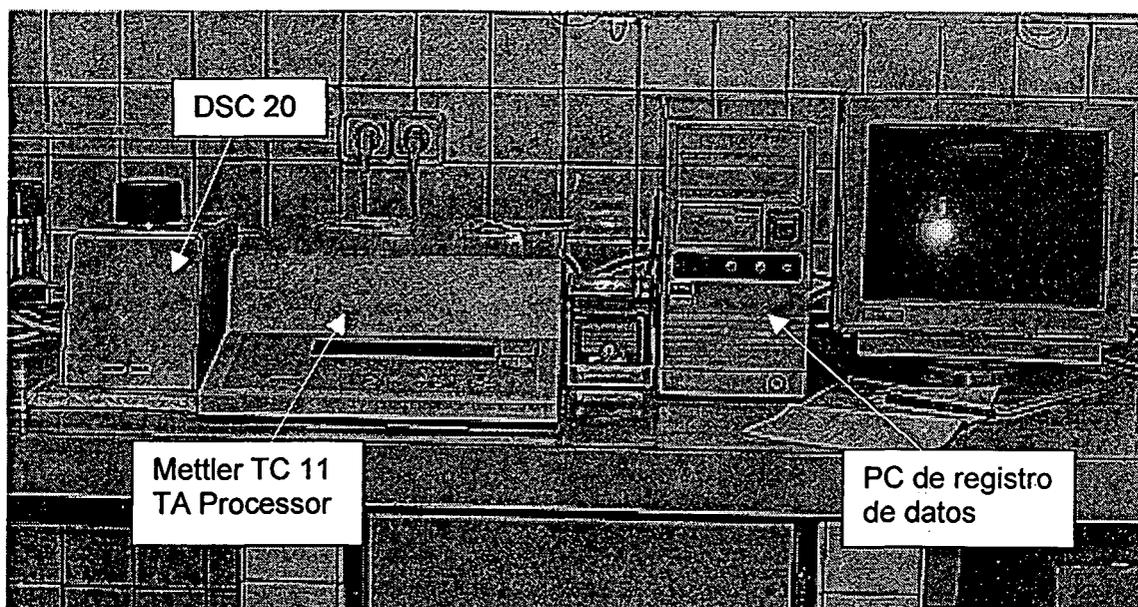


Fig. 4.3.1 Equipo experimental de calorimetría

El sistema de aparatos utilizados, como pueden verse en la Fig. 4.3.1, consiste de un horno DSC 20 controlado por el procesador Mettler TC11 que junto con un PC estándar permite registrar la señal producida, dH/dt , proporcional a la diferencia de calor de entrada a la muestra y a la de referencia, que se representa en función de la temperatura.

La técnica de calorimetría analiza el estado de la muestra basándose en su interacción térmica con el medio exterior cuya temperatura está programada. Las principales ventajas de la calorimetría residen en la rapidez y comodidad de las medidas, dado el automatismo del sistema que permite un control riguroso de la historia térmica del material, a través de ciclos programados de calentamiento, enfriamiento (experiencias no isotérmicas) o mediante su permanencia a una temperatura (experiencias isotérmicas).

Esta técnica se basa en que el programador de temperatura calienta de una manera predeterminada un bloque metálico donde están situados los crisoles de la muestra y la referencia (Fig. 4.3.2). La temperatura se mide mediante un sensor de platino situado de forma permanente en la estructura del DSC 20. Si las temperaturas de la muestra y de la de referencia están por debajo de la del bloque, se genera un flujo de calor que será igual

en ambas muestras cuando coincidan sus temperaturas. En el instante que comience una transición calorífica, la temperatura de la muestra será diferente a la de referencia y en consecuencia, el flujo de calor hacia la muestra será también diferente al flujo de calor hacia la referencia. Esta diferencia de flujo de calor, es la que se relaciona con la transformación calorífica que sufre la muestra.

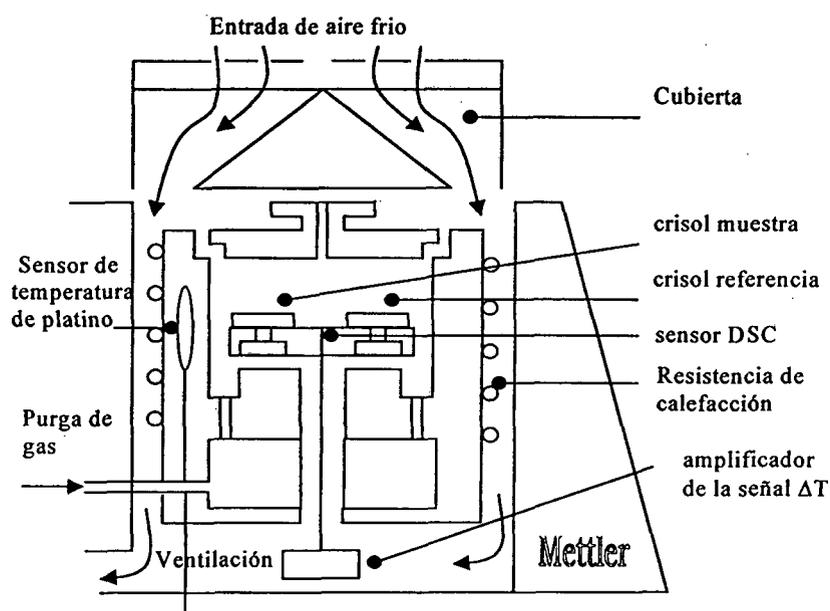


Fig. 4.3.2 Esquema del horno DSC de Mettler

En la preparación de las muestras los crisoles utilizados son cápsulas de aluminio de aproximadamente 50 mm^3 , así como el peso del material es aconsejable entre 10 y 15 mg. Las cápsulas se cierran herméticamente con el fin de que el entorno externo de la célula sea constante, efectuándose un pequeño orificio en la cápsula que evite posibles incrementos de presión internos. Para poder operar correctamente a lo largo de sucesivos experimentos se ha de proceder, de forma periódica, a calibrar el calorímetro utilizando como muestras de referencia los metales indio, zinc y plomo. Por otra parte, entre las características que ofrece nuestro equipo Mettler son destacables las siguientes:

- Rango de temperaturas de trabajo desde T_{amb} hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Velocidad de calentamiento/enfriamiento de 0 hasta $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Precisión en la medida de temperaturas de $\pm 0.2 \%$.

En el presente trabajo, esta técnica ha sido utilizada para determinar las propiedades de los polímeros utilizados que dependen de su historia térmica, estas propiedades son:

- La temperatura de transición vítrea detectada durante el calentamiento, por la brusca variación que se observa en el calor específico del compuesto.
- La determinación de las temperaturas de cristalización y de fusión.
- El calor absorbido o desprendido durante los procesos de cristalización y fusión, calculados mediante las áreas de los respectivos picos.
- El grado de cristalinidad de la muestra obtenido mediante el cociente entre ΔH y ΔH_{cris} , donde ΔH representa el calor de fusión de la muestra parcialmente cristalina, calculado mediante la diferencia entre el área total del pico de cristalización y el de fusión, así como ΔH_{cris} es el calor de fusión del polímero totalmente cristalino.

4.3.2 Corrientes estimuladas térmicamente (TSC)

La Fig. 4.3.3 muestra los instrumentos utilizados para la polarización y descarga de los compuestos, mientras que la Fig. 4.3.4 nos da una descripción esquemática de las conexiones que existen entre los instrumentos para proceder a cargar o descargar los materiales poliméricos. Una vez que hemos realizado el montaje modular de los instrumentos en nuestro laboratorio se procede a la calibración de los aparatos con el fin de poder realizar de forma repetitiva las experiencias. Por otra parte, se han solucionado los inconvenientes de ruido experimental con filtros y apantallamientos apropiados (cajas de Faraday) y hemos informatizado el proceso de registro de datos. Estos datos posteriormente son tratados para obtener los diferentes parámetros representativos del espectro.

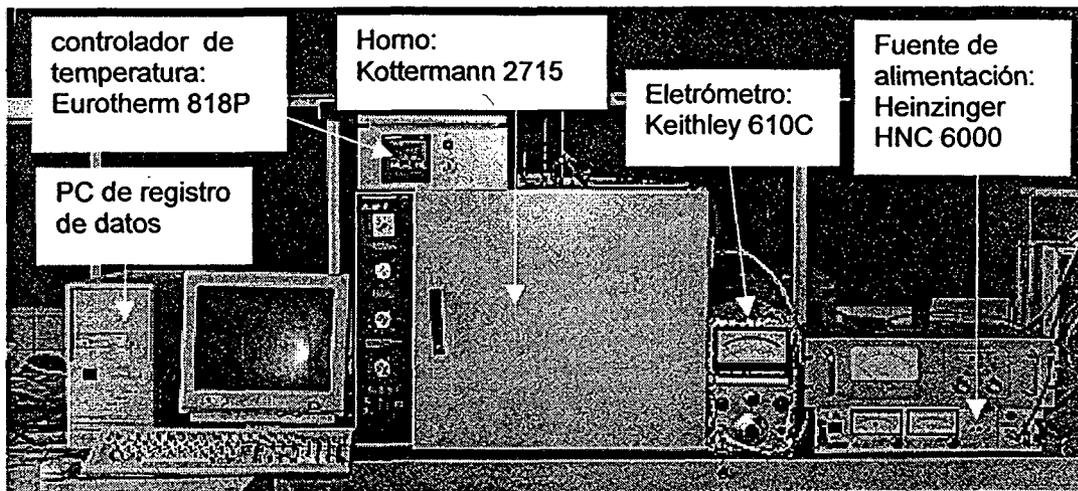


Fig. 4.3.3 Montaje experimental para la técnica TSC

El sistema experimental consta de un horno de circulación forzada de aire tipo Kottermann 2715 que controlado mediante un programador de temperatura Eurotherm 818P permite, en los procesos de formación y descarga del electrete, el control isotérmico, así como regular la velocidad de los calentamientos y enfriamientos de la muestra con una precisión de ± 0.1 °C. La velocidad utilizada para despolarizar las muestras, se ha escogido entre 2 y 2.5 °C/min, permitiendo así un elevado número de registros, por segundo que facilita el filtrar adecuadamente la corriente obtenida. En general los resultados son satisfactorios salvo el pequeño error o desfase entre la temperatura real y la prevista que se presenta al inicio o final de la rampa térmica, originado por los efectos inerciales de la resistencia del horno.

Por otra parte, aunque el controlador de temperaturas Eurotherm dispone de unos límites de registro amplios, que pueden ser controlados mediante cambios en la configuración interna del circuito, nos encontramos condicionados con los límites que impone el entorno del horno como los asociados a la sonda térmica (a partir de temperatura superiores a 220 °C nuestra sonda Pt-100 se daña), a la temperatura de fusión de las muestras (≈ 255 °C en el PET), etc.

Las sondas de temperatura utilizadas son termoresistencias cilíndricas Pt-100 que están situadas a pocos milímetros de la muestra. Esta pequeña distancia de separación entre la sonda y la muestra impide el posible ruido que puede originar la sonda, situada en contacto con la muestra, al trabajar entre las escalas más sensibles del electrómetro

Kheitley 610C (10^{-12} - 10^{-14} A). En el interior del horno existe un movimiento forzado del aire, gracias al cual se consigue un pequeño gradiente térmico (aproximadamente es de 1 °C entre las zonas más alejadas del horno al trabajar en temperaturas desde 40 °C hasta 150 °C) que nos permite registrar la temperatura de forma precisa.

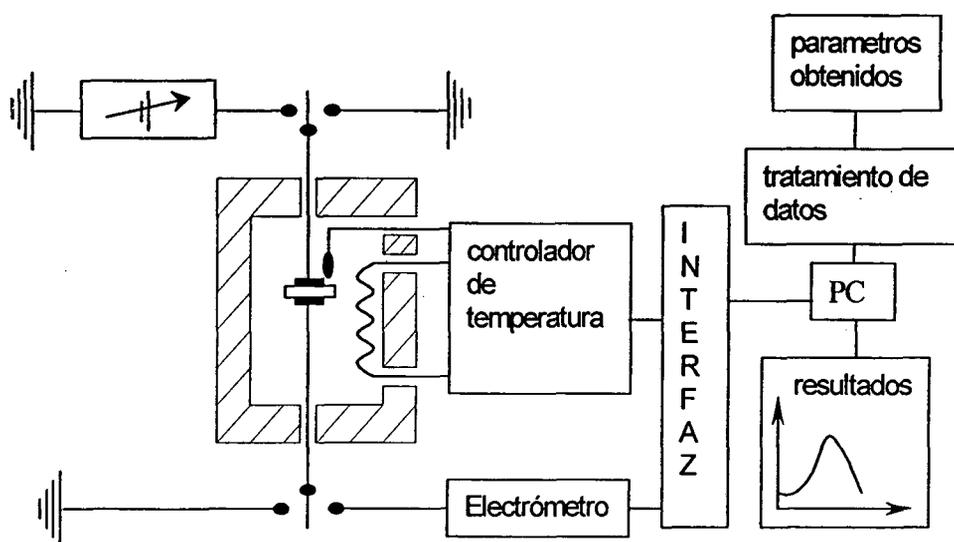


Fig. 4.3.4 Representación esquemática del sistema de corrientes de estimulación térmica TSC

Para polarizar las muestras la fuente de alimentación que habitualmente se ha usado es una Heinzinger HNC 6000 (5 kV). El registro de la corriente y de la temperatura se ha realizado mediante una tarjeta de adquisición de datos PC-Lab 814, que transforma las señales analógicas del electrómetro y del controlador de temperatura en señales digitales captadas por el ordenador.

Para coordinar los procesos de carga y descarga de la muestra se dispone en el circuito eléctrico de la Fig. 4.3.4 de dos entradas que actúan como conmutadores y que permiten cambiar fácilmente de un proceso a otro. Durante el proceso de formación del electrete la entrada del electrodo superior está en contacto con la fuente de alimentación, mientras que el electrodo inferior está conectado a tierra. En el proceso de descarga, el electrodo superior es el que se conecta a tierra de forma directa, en tanto que el electrodo inferior cierra el circuito a través del electrómetro que registra las intensidades con una precisión de $\pm 2\%$.

Para solucionar los problemas de ruido de fondo que surge en los registros debido a las corrientes parásitas se han protegido los hilos conductores con pequeños anillos de cerámica. En cuanto al ruido ocasionado tanto por su funcionamiento como por los efectos de vibración que ocasiona el motor de ventilación, se ha resuelto mediante la disminución de la velocidad angular del ventilador. Por otro lado, en el electrodo inferior se dispone de un anillo de guarda para evitar las posibles fugas de carga superficial.

4.3.3 Análisis Dieléctrico (DEA)

En la Fig. 4.3.5 se muestra el equipo experimental que hemos utilizado en la técnica de análisis dieléctrico (DEA), también conocida como pérdidas dieléctricas (DL). El sistema consta de un analizador de impedancias HP 4192A, un PC de registro de datos HP y un programador de temperaturas Eurotherm 808. La preparación de las muestras que se utilizan es similar a la técnica TSC tanto en la formación, mediante quenching, de los filmes amorfos como en la eliminación, por calentamiento previo, de restos de carga procedentes de anteriores experiencias. La única diferencia apreciable entre las muestras utilizadas en pérdidas dieléctricas con las de corrientes estimuladas es el espesor y diámetro (en la técnica DEA es de alrededor de 5 cm). De esta forma, pretendemos conseguir optimizar la capacidad eléctrica necesaria para obtener así mejores respuestas a frecuencias más bajas.

En esta técnica, la muestra se sitúa entre dos electrodos y mediante un analizador de impedancias HP 4192A se le aplica un campo eléctrico alterno que provoca su polarización. Las oscilaciones que se producen en la muestra son de la misma frecuencia que el campo, pero retrasadas por un ángulo de fase δ que el analizador determina comparando el voltaje utilizado y la corriente medida. En nuestras experiencias los datos que registramos en función de la temperatura son la parte imaginaria de la constante dieléctrica de la muestra, ϵ'' , y la parte real, ϵ' , siendo la energía disipada proporcional a ϵ'' y la energía almacenada proporcional a ϵ' .

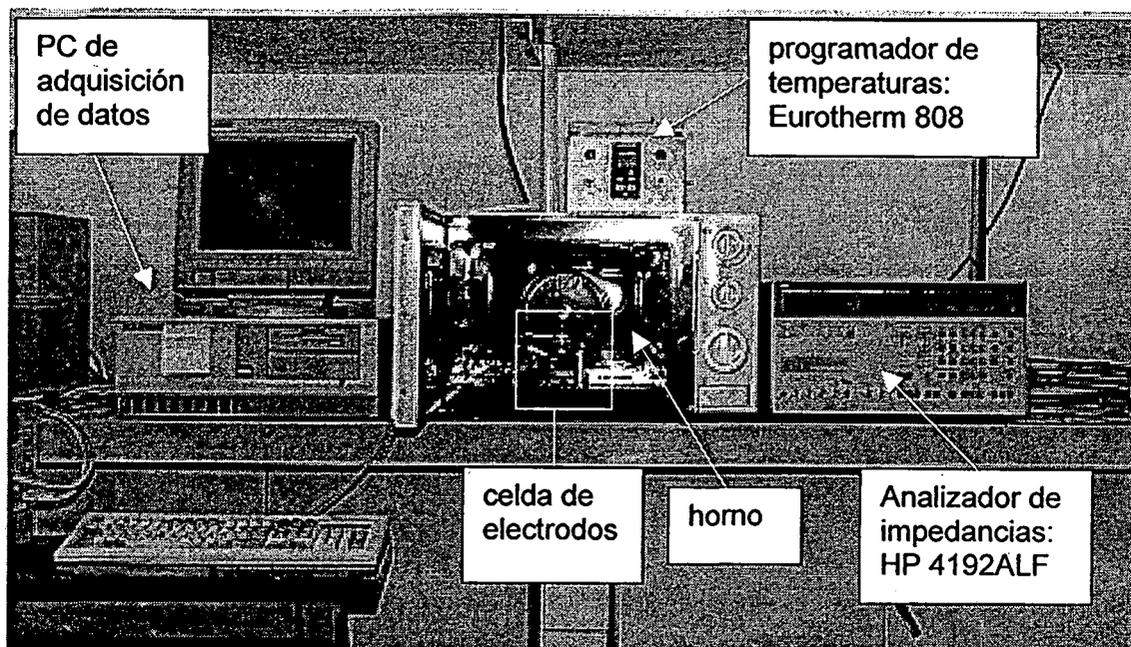


Fig. 4.3.5 Montaje experimental para la técnica DL

La técnica de pérdidas dieléctricas la utilizamos para estudiar los espectros de relajación de polímeros de forma semejante a los estudios realizados por TSDC. Los resultados que obtenemos por pérdidas son comparables con los de corrientes estimuladas, de tal forma que podemos analizar y verificar por distintas técnicas los efectos que se obtienen mediante tratamientos térmicos o eléctricos de las muestras.

El analizador HP 4192A puede ser utilizado en un rango de frecuencias de 5Hz a 13 MHz, y su resolución, como se indica en la tabla adjunta, depende del intervalo de frecuencias que se utilice. Las frecuencias de trabajo que hemos utilizado habitualmente son de 100 Hz hasta 1 MHz.

Resolución (mHz)	Intervalo de frecuencias
1	5 Hz-10 kHz
10	10 kHz- 100 kHz
100	100 kHz- 1MHz
1000	1 MHz- 13 MHz

Tabla 4.1 Resolución de frecuencias del HP 4192^a

4.4 Cálculo del grado de cristalinidad

Para determinar el grado de cristalinidad de un polímero existen diversos métodos experimentales como la técnica de Espectroscopia Infrarroja, la Difracción de rayos X, la Resonancia Magnética, la columna de Gradientes de Densidad y la Calorimetría Diferencial de Barrido. El inconveniente que presentan esta diversidad de técnicas de determinación de X_c es que en ocasiones están relacionadas tan solo de forma indirecta con X_c y por este motivo presentan resultados numéricos que pueden diferir de forma apreciable. En nuestros estudios sobre los polímeros semicristalinos PET y PEN hemos utilizado los dos últimos procedimientos que se describen a continuación.

4.4.1 Cálculo del grado de cristalinidad mediante medidas de densidad

El método de columnas de gradiente de densidad (densímetro) determina con precisión la densidad de muestras sólidas pequeñas independientemente de su forma (lámina, fibra, gránulos, polvo, etc.).

Este método se basa en un gradiente de densidad que se forma mezclando líquidos densos y ligeros en un tubo cilíndrico de vidrio. Con el fin de mantener dicho gradiente en la columna de líquidos la temperatura es controlada mediante un termostato para evitar que el gradiente sea alterado por convección térmica. El gradiente de densidad se conoce mediante la posición o altura en la que se encuentran flotadores con distintas densidades. De esta manera, para determinar la densidad de una muestra ésta se coloca en el interior de la columna, comenzando a descender hasta alcanzar el nivel en donde el líquido tiene su misma densidad. Puede determinarse la densidad de muestras de tamaño físico muy pequeño (por ejemplo, con precisiones de hasta 0.1 g/l).

Una vez es conocida la densidad ρ de la muestra para poder estimar qué porcentaje de la muestra se encuentra en fase cristalina o amorfa se define el concepto de grado de cristalinidad en masa o en volumen. Este grado de cristalinidad es el cociente entre la masa o el volumen de la muestra en estado cristalino y la masa o el volumen total:

$$X_{c,masa} = \frac{m_{cris}}{m} = x_{c,vol} \frac{\rho_{cris}}{\rho} \quad (4.4.1)$$

4. Montaje experimental

donde ρ_{cris} es la densidad del material cristalino.

Como mediante el densímetro se obtiene la densidad de la muestra parcialmente cristalina es aconsejable expresar esta última ecuación en función de las densidades:

$$V = V_{cris} + V_{amf} \Rightarrow \frac{m}{\rho} = \frac{m_{cris}}{\rho_{cris}} + \frac{m - m_{cris}}{\rho_{amf}} \Rightarrow \frac{1}{\rho} = \frac{X_{c,masa}}{\rho_{cris}} + \frac{1 - X_{c,masa}}{\rho_{amf}} \Rightarrow$$
$$X_{c,masa} = \frac{\rho - \rho_{am}}{\rho_{cris} - \rho_{am}} \frac{\rho_{cris}}{\rho} \quad (4.4.2)$$

La columna de gradiente también permite determinar la densidad de la muestra totalmente amorfa ρ_{am} del PET y PEN, mientras que los valores de ρ_{cris} se obtienen por otros métodos como difracción de rayos X, siendo sus resultados ya conocidos y presentes en las tablas de datos de carácter internacional.

4.4.2 Cálculo del grado de cristalinidad mediante DSC

Los procesos de fusión y cristalización de polímeros son uno de los estudios o análisis más corrientes de la técnica de calorimetría DSC. En la Fig. 4.4.1 se observa como las curvas del calor específico a presión constante, c_p , y en función de la temperatura permiten localizar las temperaturas de transición vítrea, cristalización y fusión del polímero. Por otro parte, las curvas de calorimetría nos informan de las áreas o incrementos de entalpía del pico de cristalización y del de fusión que sufre el polímero.

Al efectuar desde la fusión un enfriamiento lento el PET cristaliza en su totalidad y por esta razón al proceder a registrar el calor específico c_p correspondiente al calentamiento no se detecta ningún pico exotérmico (ver Fig. 4.4.1). Sin embargo, si se efectúa un enfriamiento brusco se obtiene PET totalmente amorfo, de tal forma que al calentar la muestra, como se observa en la gráfica, surge un pico de cristalización exotérmico antes del pico de fusión del material. Calculando el área de ambos picos determinaremos el calor involucrado en los procesos de cristalización y fusión del compuesto.

En el caso de que el material inicialmente sea totalmente amorfo el calor o ΔH de cristalización y el de fusión calculados (en la figura: área del pico de cristalización 33,0 J/g, área del pico de fusión 33.2 J/g) prácticamente coinciden.

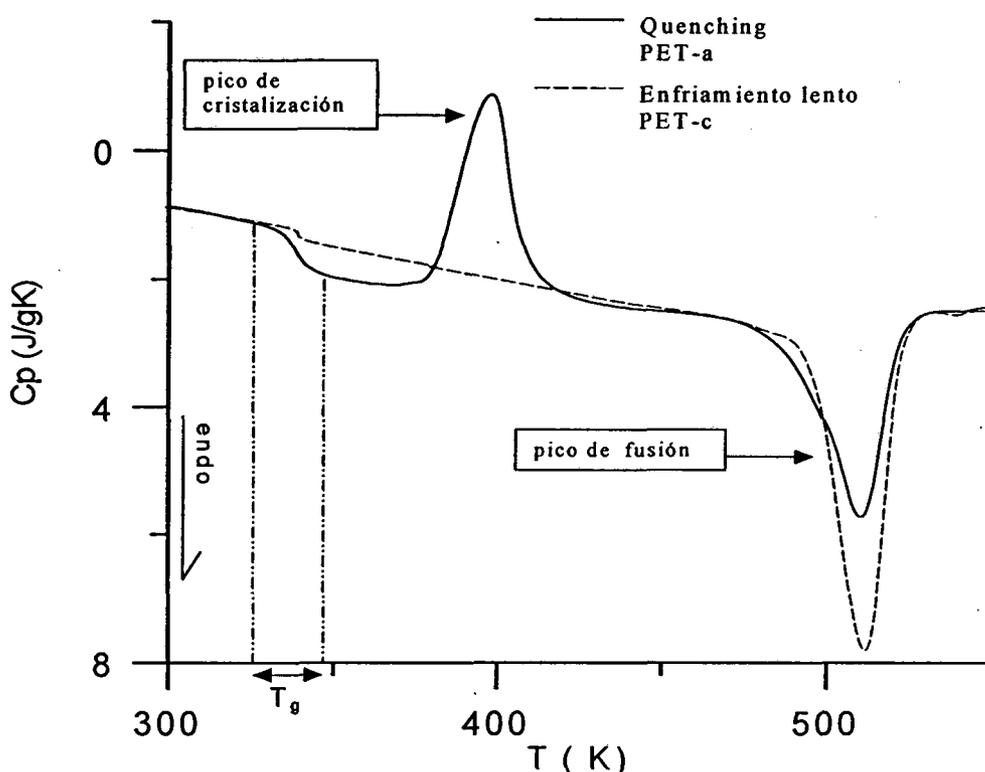


Fig. 4.4.1 Curvas de cristalización y fusión para muestras de PET amorfo y cristalino

El cálculo del porcentaje de cristalinidad de la muestra por DSC se efectúa a partir de las variaciones de entalpía de la cristalización y fusión obtenidas durante el calentamiento de las muestras. Estas variaciones entálpicas se calculan mediante la integración de los picos de cristalización y fusión. De esta forma X_c es:

$$X_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{cris}} \quad (4.4.3)$$

expresión en la cual ΔH_{cris} es el calor de fusión del polímero totalmente cristalino, y ΔH representa el calor de fusión de la muestra parcialmente cristalina, siendo $\Delta H = A_2 - A_1$, donde A_1 es el área total del pico de cristalización y A_2 es el área total del pico de fusión.

4. Montaje experimental

Las variaciones entálpicas ΔH_{cris} relativas al polímero totalmente cristalino son difíciles de determinar, debido a que es imposible obtener muestras en estado ideal. Por este motivo, su cálculo se realiza mediante la extrapolación de los resultados obtenidos en cristales considerados unidades monoméricas de la cadena, o bien recurriendo a otras técnicas complementarias de la calorimetría, como por ejemplo, difracción de rayos X. En el caso del PET el valor de ΔH_{cris} es de 126.77 J/g, mientras que para el PEN su valor es de 103.3 J/g.

4.5 Determinación teórica de T_g . Valoración de la T_g del PET

La manera más simple de poder determinar teóricamente la zona en la que se encuentra situada la transición vítrea en los polímeros es mediante la contribución a la T_g de cada uno de los grupos funcionales que constituyen la unidad estructural. Este método consiste en la suposición de que cada unidad estructural que forma parte del esqueleto del polímero contribuya con una temperatura T_{gi} a la temperatura T_g . Mediante una superposición de cada incremento individual de temperatura T_{gi} resulta:

$$T_g = \frac{\sum_i s_i T_{gi}}{\sum_i s_i} \quad (4.5.1)$$

donde s_i es el factor de peso de cada unidad estructural del compuesto y el producto $s_i T_{gi}$ está asociado con la denominada energía de cohesión molar. De una forma más práctica Krevelen [12] modificó esta igualdad, basándose en el mismo principio de superposición, y expresó T_g en función de la masa molecular M de la unidad estructural:

$$T_g = \frac{\sum_i M_i T_{gi}}{M} = \frac{\sum_i Y_{gi}}{M} = \frac{Y_g}{M} \quad (4.5.2)$$

donde Y_g es la denominada función de transición vítrea molar. Los valores de $Y_{gi} = M_i T_{gi}$ corresponden a cada grupo estructural del compuesto suponiendo la independencia entre las unidades del material. Sin embargo, en la realidad existe una dependencia o interacción entre determinados grupos estructurales del polímero, como es el caso de los grupos polares. De esta manera se tiene que introducir un factor de corrección $Y_{gi}(I_x)$ que tenga en cuenta las interacciones dipolares, resultando:

$$Y_g = \sum_i Y_{gi} + \sum_i Y_{gi}(I_x) \quad (4.5.3)$$

donde I_x es una medida de la concentración de los grupos polares. Como ejemplo representativo de este modelo podemos calcular la T_g de uno de los compuestos utilizados en el presente trabajo. En el caso del PET:

Grupo	Número	Y_{gi}
-CH ₂ -	2	5400
-COO-	2	16000
-Benceno-	1	32000
$Y_g(I_x)$	2	12000
Y_g		65400

Con $M=192$ resulta $T_g=341$ K. De esta manera, cuando es conocida la estructura química del polímero se puede estimar de una forma simple la transición vítrea del compuesto.

4.6 Determinación de la temperatura de transición vítrea por DSC

La temperatura de transición vítrea se asocia a una región de temperaturas en la que se producen cambios en las propiedades del material tales como la entalpía, el volumen, etc.

Desde un punto de vista práctico la T_g , por DSC, se caracteriza por la aparición de un abrupto incremento de la capacidad calorífica c_p del material. Esta variación, Δc_p , depende considerablemente de las condiciones experimentales, como pueden ser el calentamiento o el enfriamiento de las muestras. En la Fig. 4.6.1 se muestran dos curvas típicas de enfriamiento y de calentamiento. En estas curvas se observa como en el enfriamiento no se presentan picos, mientras que la curva de calentamiento no varía, siempre que el material no se someta a un envejecimiento físico previo que provoca la presencia de amplios picos.

Mediante estas curvas podemos asignar los puntos más habituales para determinar T_g de forma experimental:

- $T_g=T_{inf}$, temperatura de inflexión de la curva
- $T_g=T(\frac{1}{2}\Delta c_p)$, temperatura tal que c_p ha variado $\frac{1}{2}\Delta c_p$ y tiende hacia T_{inf} cuando no hay envejecimiento.
- $T_g=T_o$, temperatura que corresponde a la intersección entre la extrapolación de la línea base y otra línea que una $T(\frac{1}{2}\Delta c_p)$ y T_{inf}
- $T_g=T_a$, temperatura que corresponde a la intersección entre la extrapolación de la línea que corresponde al líquido y otra línea que una $T(\frac{1}{2}\Delta c_p)$ y T_{inf}
- $T_g=T_s$, temperatura del inicio
- $T_g=T_b$, temperatura del pico

- $T_g = T_e$, temperatura final

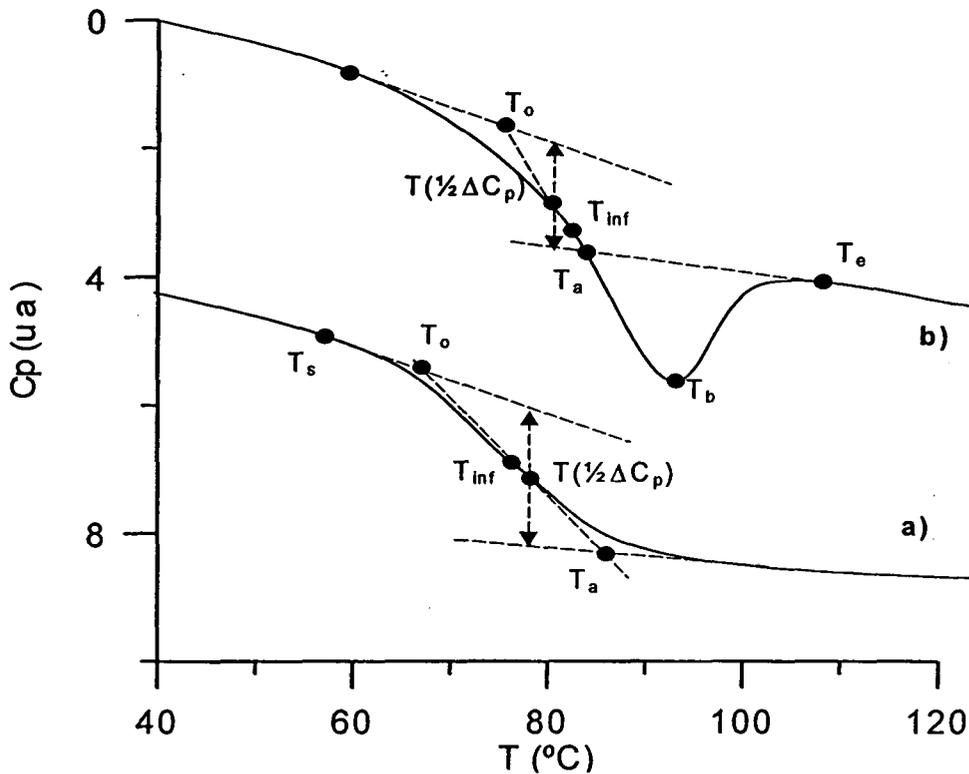


Fig. 4.6.1 Curvas DSC de la transición vítrea en el PET a) enfriamiento, b) calentamiento.

Por último hemos de considerar que experimentalmente la T_g se determina por DSC en procesos de calentamiento por ello es conveniente hallar una T_g que sea única para el vidrio dado y no dependa de la velocidad de calentamiento. Este hecho sugiere una nueva definición de T_g como punto de intersección de las curvas entálpicas [13] correspondientes a los estados de líquido y vidrio: $H_v(T_g) = H_l(T_g)$ (ver Fig. 4.6.2), donde H_v y H_l son las entalpías en función de la temperatura para los estados de vidrio y líquido respectivamente. En la figura H_v es el área A, mientras que H_l es la resta de las áreas B y C comprendidas entre la curva c_p y las extrapolación de la línea base del líquido.

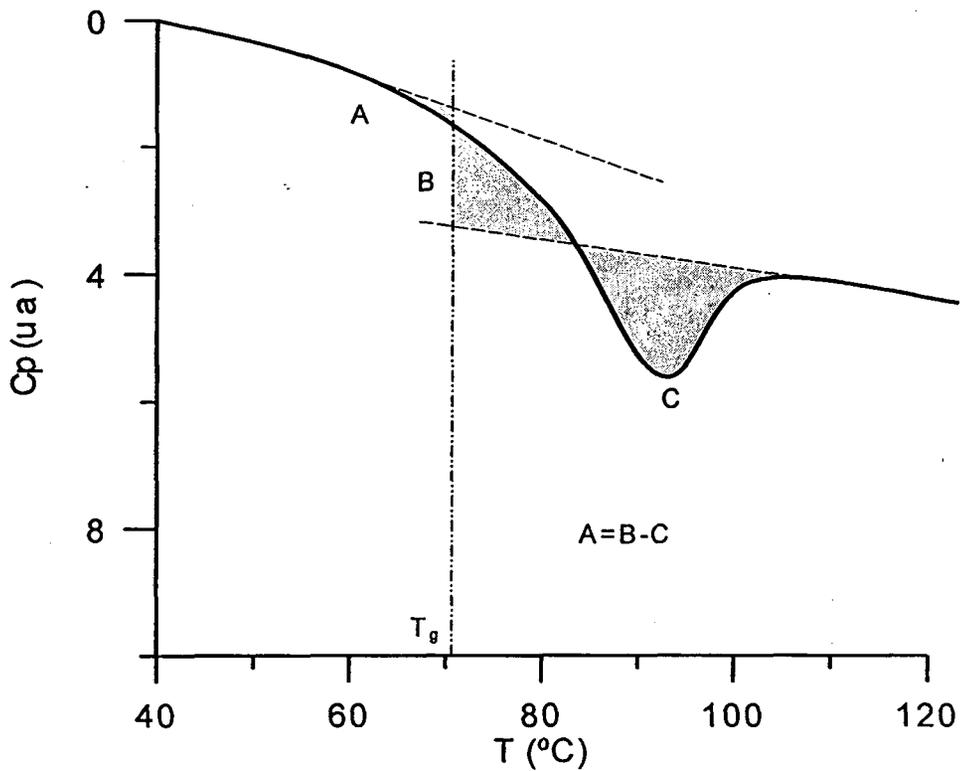


Fig. 4.6.2 Determinación de T_g del PET por igualación de entalpías $H_f=H_v$

4.7 Cálculo de E_a y τ_0 mediante ajuste de curvas. Método Downhill Simplex

El método *Downhill Simplex* es un algoritmo de minimización de funciones multidimensionales o de varias variables, que fue desarrollado en 1965 por Nelder y Mead [14].

La potencia de este método radica en que sólo necesita evaluaciones de la función en diferentes puntos y no de las derivadas de dicha función, lo cual es totalmente adecuado para el objetivo de determinar los parámetros que nos interesan. El problema que presenta este método es que la convergencia hacia la solución no es tan rápida como en otros algoritmos, ya que requiere muchas evaluaciones de la función teórica que se escoja para analizar los resultados experimentales de las descargas, sin embargo, este no es un inconveniente importante dada la potencia de cálculo de los ordenadores actuales.

En los análisis de las corrientes TSDC así como para los resultados de DEA hemos utilizado diferentes funciones o modelos teóricos para calcular mediante el método Simplex la E_a y el τ_0 de distintas relajaciones. A continuación, trataremos una descripción de este proceso de cálculo particularizando la explicación al modelo de Bucci-Fieschi.

La ecuación de $I(T)$ obtenida en el capítulo 3 según la teoría de Bucci-Fieschi para una relajación dipolar simple se puede volver a reescribir de la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{I(t)}{I_m}\right) = \ln\left(\frac{SP(\infty)}{\tau_0 I_m}\right) - \frac{E_a}{kT} - \frac{1}{v\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT \quad (4.7.1)$$

y definiendo en esta igualdad los parámetros de la función que se quieren calcular:

$$P_1 = \frac{SP(\infty)}{\tau_0 I_m} ; \quad P_2 = E_a ; \quad P_3 = \frac{1}{\tau_0} ; \quad Area(T) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT$$

resulta:

$$y = P_1 - \frac{P_2}{kT} - \frac{Area(T)}{v} P_3 \quad (4.7.2)$$

de esta manera la función que se va a optimizar consiste en la suma del cuadrado de los errores que hay entre los valores experimentales y los valores teóricos predichos por la anterior función. Así pues, la función a minimizar la llamaremos *error*.

Para comenzar a minimizar la función *error* se parte de unos valores iniciales de los parámetros P_1 , P_2 y P_3 y el valor del parámetro $Area(T)$ se calcula mediante una subrutina de integración, basada en la fórmula de Simpson,. Precisamente esta subrutina del cálculo del $Area(T)$ es la que relentiza el programa principal ya que se necesita para cada nuevo valor teórico.

Para comenzar el proceso de cálculo, dado que el algoritmo tiene una naturaleza geométrica, pensaremos que los valores iniciales (P_1 , P_2 , P_3) constituyen un punto o vector y a partir de él se construyen otros tres vectores de parámetros. Cada uno de estos

nuevos vectores se forma añadiendo a un parámetro del vector inicial el valor λ_i . De esta manera tenemos cuatro vectores iniciales de tres parámetros cada uno de ellos que forman una matriz P de tamaño 4x3:

$$P = \begin{pmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 + \lambda_1 & P_2 & P_3 \\ P_1 & P_2 + \lambda_2 & P_3 \\ P_1 & P_2 & P_3 + \lambda_3 \end{pmatrix} \quad (4.7.3)$$

Estos cuatro vectores forman geoméricamente un tetraedro (Fig. 4.7.1). Para cada uno de estos cuatro vectores se calcula el valor de la función *error* (es decir, para cada trío de parámetros, una subrutina calcula la suma de los cuadrados de los errores entre los valores predichos y los valores experimentales) y estos cuatro valores constituyen el vector de los errores que denominaremos Y.

Después de esta primera valoración numérica el método intenta cambiar o mover alguno de estos vértices de forma que mejoren los valores de Y. Vamos a continuación a describir el mecanismo de los movimientos de estos vértices que también queda reflejado en el organigrama adjunto.

En primer lugar el programa detecta la mejor coordenada del vector Y, es decir, el valor menor (índice ILO). A continuación encuentra el peor valor de Y (índice IHI) y el segundo peor valor (índice INHI). A partir de aquí el programa intenta cambiar el vector de parámetros que corresponde al peor valor. Para ello intenta realizar uno de los siguientes cuatro tipos de movimientos:

Reflexión: El punto con peor valor es reflejado respecto de la base del tetraedro opuesta a dicho punto (1^{er} movimiento. Fig. 4.7.1).

Expansión: El punto que se obtiene de la reflexión se aleja de la base del tetraedro (2^o movimiento. Fig. 4.7.1).

Contracción: El punto con peor valor se acerca hacia la base opuesta (3^{er} movimiento, figura Fig. 4.7.1).

Contracción general: Todos los puntos excepto el que tiene mejor valor se contraen con dirección a éste (4^o movimiento. Fig. 4.7.1).

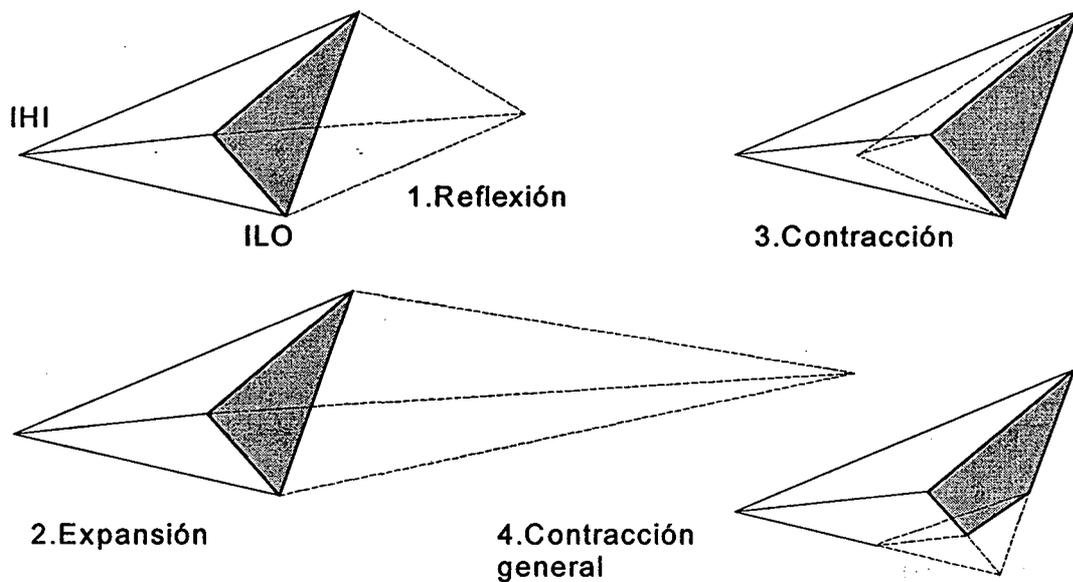


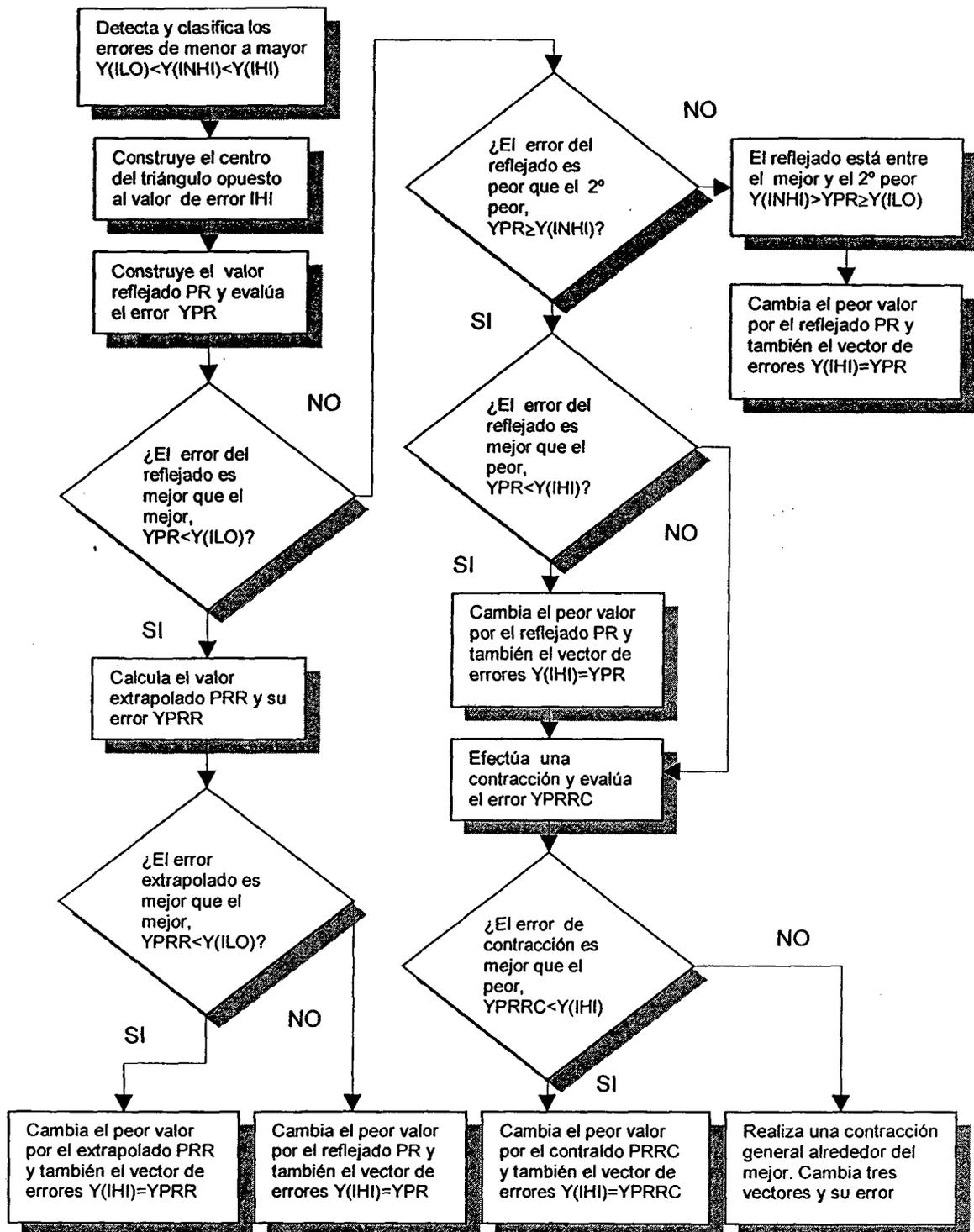
Fig. 4.7.1 Esquema de los cuatro posibles movimientos que realiza el método downhill simplex con el fin de optimizar los errores de los tres parámetros buscados. Los tetraedros dibujados con líneas continuas representan el valor de los cuatro vectores iniciales de la matriz P (parámetros iniciales al comienzo de cada iteración), mientras que los tetraedros con líneas discontinuas corresponden al resultado obtenido después de cada movimiento.

El hecho de que se efectúen uno u otro de estos movimientos e incluso que en su caso se realicen dos movimientos a la vez (Reflexión y contracción) depende naturalmente de que el vector de errores Y mejore o no.

Al inicio, el programa refleja el punto con peor valor y se compara el *error* del nuevo valor reflejado con los demás valores iniciales. Los siguientes pasos que efectúa el programa están descritos en el organigrama.

Después de cada iteración tenemos un nuevo tetraedro y el proceso se repite hasta que se supere el número de iteraciones que permitamos o bien termine porque el rango de errores entre el valor mejor y el peor del vector Y sea menor que cierto grado de tolerancia establecido en el programa.

4. Montaje experimental



Organigrama básico de una iteración. Al final de cada iteración se encuentran los pasos que suponen cambios en la matriz de parámetros P . Una vez efectuada esta variación de algún vector de parámetros por otro comienza nuevamente la iteración hasta que se superen las permitidas o se alcance la tolerancia.

4.8 Bibliografía

1. Champetier, G., Monnerie, L., *Introducción a la química macromolecular*, (1973), Espasa-Calpe.
2. Miller, G.R.J., *Trans. Farad. Soc.*, **49**, (1953), 433.
3. Ito, D., Nakakita, T. *J. Appl. Phys.*, **51** (6), (1980), 3273.
4. Reddish, W., *Trans. Farad. Soc.*, **46**, (1950), 459.
5. Cook, J. G., Hugill, H. P. W., Low, A. R., (1948), *Br; Pat.* 604073
6. Teijin Limited, (1972), *Netherlands Pat.* 72.
7. Zachmann, H. G., Wiswe, D., Gehrke, R., Riekel, C., *Macromol. Chem. Suppl.* **12**, (1985), 175.
8. Cakmak, M., Kim, J. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, (1997), 729.
9. Cheng, S. Z. D., Wunderlich, B., *Macrom.*, **21**, (1988), 789.
10. Krause, E., *Ph D Thesis*, P. Sabatier University, (1996), Toulouse.
11. Cañadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Sanchís M.J. and Jaimes, C., *Polymer*, **40**, (1999), 1181.
12. Krevelen, V., *Properties of polymers*, (1976), Elsevier, Amsterdam.
13. Mathot, V.B.F., *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, (1993), Hanser.
14. Press, W.H., Flannery, B.P., Tenkolsky, S.A., Vetterling, W.T., *Numerical Recipes*, (1986), Cambridge University Press.