

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES ESTRUCTURALES
EN POLÍMEROS MEDIANTE SUSCEPTIBILIDAD
DIAMagnÉTICA: TRANSICIONES DE FASE Y
FENÓMENOS DE REORIENTACIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Mohamed Chaouki El Fadel

Bajo la dirección de los doctores

Francisco José Baltá Calleja

Fernando Ania García

Madrid, 2004

ISBN: 84-669-2552-X

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales**

**Estudio de transformaciones estructurales
en polímeros mediante susceptibilidad
diamagnética: transiciones de fase y
fenómenos de reorientación.**

MOHAMED CHAOUKI EL FADEL

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por:

**FRANCISCO JOSÉ BALTÁ CALLEJA
FERNANDO ANIA GARCÍA**

INSTITUTO DE ESTRUCTURA DE LA MATERIA, CSIC

Madrid 2004

El trabajo expuesto en esta memoria ha sido realizado bajo la dirección del Prof. F. J. Baltá Calleja y del Dr. F. Ania García, del Instituto de Estructura de la Materia (C. S. I. C), a quienes agradezco la confianza y dedicación prestada a lo largo de estos años. A su gran capacidad de trabajo se debe atribuir la extensión de la labor de investigación desarrollada y lo mucho que he aprendido durante el tiempo en que hemos colaborado juntos.

También quisiera expresar mi agradecimiento:

Al Dr. Francisco Domínguez-Adame del departamento de Física de Materiales (U.C.M) por haber aceptado ser tutor de esta tesis doctoral.

A los miembros del departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia (C. S. I. C): Dr. T. Ezquerra (Jefe del departamento), Dra. M. E. Cagiao, Dr. J. C. Canalda, Dña. A. Montero y en especial a la Dra. A. Flores y el Dr. D. Rueda por sus valiosos comentarios.

A mi familia por haberme animado desde el principio y de tan lejos, especialmente a mi madre F. Boutaibe y mi padre M'hamed El Fadel.

A aquellas personas que, de un modo u otro, han contribuido a este trabajo y a mi formación a lo largo de toda mi vida académica.

I.	Introducción	1
I.1	Susceptibilidad diamagnética	1
I.1.1	Aspectos generales	1
I.1.2	Principios teóricos	4
I.1.3	Métodos empíricos y semiempíricos	7
I.1.4	Susceptibilidad diamagnética en polímeros	9
I.2	Flexibilidad de las cadenas macromoleculares	10
I.3	Transiciones de fase en sistemas poliméricos	11
I.4	Objetivos	13
	Bibliografía	15
II	Parte experimental	17
II.1	Descripción de los materiales estudiados	17
II.1.1	Poli(tereftalato de etilo), PET	18
II.1.2	Poli(aril éter éter cetona), PEEK	18
II.1.3	Poli(aril éter cetona cetona), PEKK	19
II.1.4	Copoliésteres P(HB/HN)	19
II.2	Técnicas de difracción de rayos X	20
II.2.1	Dispositivo experimental	20
II.2.1.i	Detector bidimensional CCD	21
II.2.1.ii	Cámara de transmisión acoplada a la fuente de radiación sincrotrón	23
II.2.2	Estudio de la orientación molecular	26
II.2.3	Determinación de la función de Hermans	27
II.2.4	Determinación del tamaño de coherencia cristalina	30
II.3	Medidas estáticas de la susceptibilidad diamagnética	31
II.3.1	Método de Faraday	31
II.3.2	Dispositivo experimental	33
II.3.3	Posición de la muestra con respecto a las piezas polares	38
II.3.4	Cálculo del valor del gradiente de campo constante	40
II.3.5	Velocidad de aplicación del campo magnético	41
II.3.6	Corrección debida a las impurezas ferromagnéticas	41
II.3.7	Cálculo de los errores de medida	42
II.3.8	Corrección debida al gas circundante	44
II.3.9	Influencia de la disposición y forma de la muestra	45
	Bibliografía	47
III.	Resultados y discusión	49
III.1	Fenómenos de reorientación molecular	51
III.1.1	Introducción	51
III.1.2	Resultados	52
III.1.2.1	Láminas apiladas horizontalmente (LH)	53
III.1.2.2	Láminas apiladas verticalmente (LV)	56
III.1.2.3	Láminas en espiral (LE)	57
III.1.2.4	Resumen de los resultados	58

III.1.3	<i>Análisis y discusión</i>	59
III.1.3.1	<i>Modelo estructural</i>	60
III.1.3.2	<i>Análisis de los datos experimentales</i>	62
III.1.3.2.i	<i>Reorientación en función de la temperatura</i>	62
	a) <i>Muestras LH</i>	63
	b) <i>Muestras LE</i>	68
	c) <i>Muestras LV</i>	71
	d) <i>Muestras MG</i>	71
III.1.3.2.ii	<i>Mecanismo de reorientación en función del tiempo de calentamiento</i>	73
	a) <i>Muestras LE</i>	73
	b) <i>Muestras LH</i>	77
III.1.3.2.iii	<i>Generalización a temperaturas altas</i>	77
III.1.3.2.iv	<i>Aplicación a un caso experimental (forma LH)</i>	78
	a) <i>Variación en función del tiempo</i>	78
	b) <i>Variación en función del tiempo y la temperatura</i>	79
	c) <i>Cálculo de energías de activación en un ciclo de temperatura</i>	83
III.1.4	<i>Conclusiones</i>	85
III.2	<i>Cinética de cristalización</i>	87
III.2.1	<i>Introducción</i>	87
III.2.2	<i>Descripción experimental</i>	89
III.2.3	<i>Resultados</i>	90
III.2.4	<i>Discusión</i>	94
III.2.4.1	<i>Proceso de cristalización en poliésteres PEEK, PET y PEKK 60/40</i>	94
III.2.4.2	<i>Cinética de cristalización en poliésteres PEEK, PET y PEKK 60/40</i>	97
III.2.4.3	<i>Discusión</i>	102
III.2.4.3.i	<i>Limitaciones de la susceptibilidad para el seguimiento de la cristalización</i>	102
III.2.4.3.ii	<i>Ecuación de Avrami</i>	105
III.2.4.4	<i>Análisis comparativo en función de la rigidez molecular</i>	106
III.2.5	<i>Conclusiones</i>	108
III.3	<i>Transiciones de fase de los copoliésteres P(HB/HN)</i>	111
III.3.1	<i>Antecedentes</i>	111
III.3.2	<i>Estudio del parámetro de orden en función de la temperatura mediante radiación sincrotrón</i>	114
III.3.2.1	<i>Descripción y resultados</i>	114
	a) <i>Copoliéster 58/42</i>	115
	b) <i>Copoliésteres 75/25 y 30/70</i>	117
III.3.2.2	<i>Discusión</i>	119
III.3.3	<i>Variación de la anisotropía diamagnética en función de la temperatura</i>	122

III.3.3.1	<i>Resultados</i>	122
III.3.3.2	<i>Discusión</i>	123
III.3.3.3	Comparación de los resultados mediante las técnicas de susceptibilidad diamagnética y difracción de rayos X	124
III.3.4	<i>Discusión general</i>	127
III.3.4.1	<i>Transición sólido-nemático</i>	127
III.3.4.2	<i>Transición nemático-isotrópico</i>	128
III.3.5	<i>Conclusiones</i>	131
III.4	<i>Relajación molecular en la fase nemática</i>	133
III.4.1	<i>Antecedentes</i>	133
III.4.2	<i>Orientación uniaxial</i>	133
III.4.2.1	<i>Variación temporal de la susceptibilidad diamagnética</i>	133
III.4.2.2	<i>Discusión</i>	136
III.4.2.3	<i>Variación del parámetro de orden en función del tiempo</i>	143
III.4.2.4	<i>Influencia del campo magnético en la relajación molecular</i>	145
III.4.2.5	<i>Variación de la anisotropía en función de la temperatura y del tiempo</i>	145
III.4.2.6	<i>Reología de los copoliésteres P(HB/HN)</i>	150
III.4.3	<i>Orientación en el plano</i>	154
III.4.3.1	<i>Variación de la anisotropía en función de la temperatura y del tiempo</i>	154
III.4.4	<i>Conclusiones</i>	157
III.5	<i>Mecanismo de orientación molecular en la fase isotrópica en el seno de un campo magnético</i>	159
III.5.1	<i>Antecedentes</i>	159
III.5.2	<i>Anisotropía magnética</i>	160
III.5.2.1	<i>Resultados y discusión</i>	160
III.5.2.2	<i>Efecto orientacional del campo magnético</i>	164
III.5.2.3	<i>Efecto perturbativo del campo magnético</i>	167
III.5.3	<i>Difracción de rayos X</i>	169
III.5.3.1	<i>Resultados y discusión</i>	170
III.5.4	<i>Comparación de los resultados utilizando las técnicas de susceptibilidad y difracción de rayos X</i>	176
III.5.5	<i>Conclusiones</i>	180
	<i>Apéndice 1</i>	181
	<i>Apéndice 2</i>	193
	<i>Bibliografía</i>	197
IV	<i>Conclusiones generales</i>	201

I. Introducción

I.1 Susceptibilidad diamagnética

I.1.1 Aspectos generales

El diamagnetismo es una propiedad universal de la materia que sin embargo se encuentra enmascarada en los materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Desde un punto de vista clásico se puede explicar como la variación en la precesión de los electrones alrededor de los núcleos atómicos bajo la acción de un campo magnético externo. Ello produce un momento magnético inducido (ley de Lenz) que se opone al campo que lo origina y por lo tanto, da lugar al signo negativo de la susceptibilidad magnética. La presencia del diamagnetismo en la mayoría de los compuestos orgánicos se debe simplemente a que los enlaces químicos sin perturbar exhiben una compensación neutra de espines electrónicos (sistemas sin momento magnético permanente). El estudio del diamagnetismo puede, pues, contribuir a clarificar características estructurales de enlaces químicos en una gran variedad de sistemas moleculares. Las investigaciones realizadas sobre el diamagnetismo de polímeros orgánicos son relativamente escasas y han ido encaminadas principalmente hacia estudios de la cinética de polimerización, la formación de radicales libres y la anisotropía magnética^[1].

Cuando un material se encuentra en el seno de un campo magnético \mathbf{H} , este último actúa sobre los electrones que orbitan alrededor de los núcleos atómicos. Ello genera un momento magnético, que da lugar a una imanación inducida, \mathbf{M} , en la sustancia que es proporcional al campo aplicado \mathbf{H} :

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} \quad \text{I.1}$$

donde χ es la denominada susceptibilidad magnética del material.

Por otra parte, la inducción magnética \mathbf{B} se define:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu\mathbf{H} \quad 1.2$$

donde \mathbf{B} representa la densidad de líneas de fuerza por unidad de área A en la sustancia y μ_0 es la permeabilidad del espacio vacío: $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$.

La permeabilidad magnética μ por unidad de volumen de la sustancia está relacionada con la susceptibilidad por unidad de volumen según la siguiente expresión:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad 1.3$$

En un medio isotrópico \mathbf{B} , \mathbf{H} y \mathbf{M} son magnitudes vectoriales que tienen la misma dirección y χ es una magnitud escalar. Sin embargo en ciertos materiales anisotrópicos \mathbf{H} y \mathbf{M} no son paralelos, lo que complica la relación existente entre estas magnitudes. En un sistema de referencia cartesiano \mathbf{H} y \mathbf{B} están relacionados mediante:

$$\begin{cases} B_x = \mu_{11}H_x + \mu_{12}H_y + \mu_{13}H_z \\ B_y = \mu_{21}H_x + \mu_{22}H_y + \mu_{23}H_z \\ B_z = \mu_{31}H_x + \mu_{32}H_y + \mu_{33}H_z \end{cases} \quad 1.4$$

donde μ_{ij} son las componentes del tensor permeabilidad. Se puede pues también hablar de un tensor de susceptibilidad magnética χ_{ij} , de 2° orden:

$$\mu_{ij} = \mu_0(1 + \chi_{ij}) \quad 1.5$$

En sustancias diamagnéticas, la permeabilidad $\mu < 1$ y la intensidad de la magnetización \mathbf{M} es negativa. Por lo tanto, la susceptibilidad es también negativa. Ello es debido a que la sustancia diamagnética causa una reducción en las líneas de fuerza, que equivale a un flujo magnético en una dirección contraria al campo magnético aplicado. Así pues, si la sustancia estuviera

situada en un campo inhomogéneo, tendería a moverse hacia una región de intensidad menor. El efecto en sí mismo es una repulsión.

Mediante un cambio de sistema de referencia, el tensor susceptibilidad puede adoptar una representación diagonal:

$$\chi_{\mu\nu} = 0 \quad \text{para } \mu \neq \nu$$

en donde los ejes ortogonales de dicho sistema de referencia definen las direcciones principales del tensor. Las componentes χ_{xx} , χ_{yy} , y χ_{zz} son las denominadas susceptibilidades principales. La susceptibilidad media queda definida por un escalar que es la traza del tensor susceptibilidad:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} \sum_i \chi_{ii} = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) \quad 1.6$$

En materiales magnéticamente isótropos la susceptibilidad en cualquier dirección coincide con la susceptibilidad media. En casos de simetría uniaxial, con el vector director \mathbf{n} elegido a lo largo de la dirección z , la matriz de χ toma la forma:

$$\begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{pmatrix}$$

donde χ_{\perp} representa la susceptibilidad en las direcciones perpendiculares a \mathbf{n} y χ_{\parallel} representa la componente paralela.

En este caso la susceptibilidad media se escribe como:

$$\bar{\chi} = \frac{1}{3} (2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}) \quad 1.7$$

La anisotropía magnética, $\Delta\chi$, es una magnitud escalar que puede ofrecer información sobre la orientación molecular de un sistema y se define como:

$$2\Delta\chi^2 = (\chi_{xx} - \chi_{yy})^2 + (\chi_{zz} - \chi_{xx})^2 + (\chi_{yy} - \chi_{zz})^2 \quad 1.8$$

Para sistemas uniaxiales se reduce a:

$$\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp} \quad 1.9$$

Normalmente en vez de la susceptibilidad diamagnética, χ , por unidad de volumen, se utilizan las susceptibilidades específicas, χ_m , y molar, χ_M , que se relacionan con χ de la siguiente manera:

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho}, \text{ siendo } \rho \text{ la densidad del material.}$$

$$\chi_M = M \frac{\chi}{\rho}, \text{ siendo } M \text{ la masa molecular.}$$

1.1.2 Principios teóricos

Desde un punto de vista clásico, un electrón que se mueve en una órbita circular, es equivalente a una corriente circular. Para una sección transversal de un átomo, que consta de un núcleo y un electrón con órbita circular (figura 1.1a), sometido al efecto de un campo magnético perpendicular al plano de la órbita (figura 1.1b), el electrón experimenta un momento de torsión en la dirección de las agujas del reloj que crea un momento magnético en el sentido contrario al campo aplicado (figura 1.1c).

Ya se ha mencionado que el diamagnetismo es una propiedad universal de la materia. Langevin fue el primero que predijo que un electrón situado en el seno de un campo magnético experimenta un cambio en la velocidad de precesión sin cambiar el radio de su órbita^[1]. De acuerdo con la ley de Lenz, el cambio en el momento magnético del sistema con i electrones es igual a:

$$M_a = -\frac{e^2 H}{4mc^2} \sum \overline{r_i^2} \quad 1.10$$

donde $\overline{r^2}$ representa el promedio del cuadrado del radio de la proyección de las órbitas en el plano perpendicular al campo, m la masa del electrón y c la velocidad de la luz. La susceptibilidad diamagnética vendría definida por la expresión:

$$\chi_m = \frac{NM_a}{H} = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \overline{r_i^2} \quad 1.11$$

donde N es el número de Avogadro.

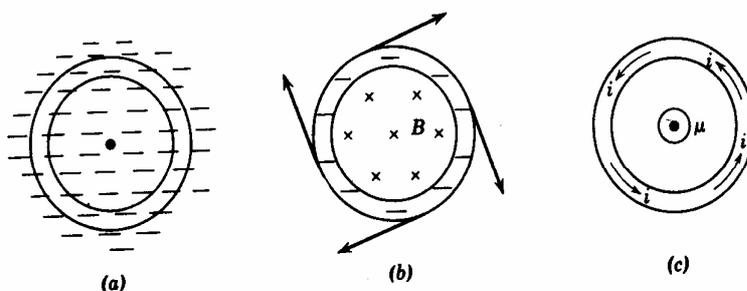


Figura I.1: Origen del diamagnetismo.

La teoría clásica respondía satisfactoriamente a todas las cuestiones experimentales, pero posteriormente el teorema de Bohr-Van Leeuwen^[1] demostró que si se hubiera aplicado de forma rigurosa la estadística de Boltzmann, la susceptibilidad molecular originada por cualquier H finito debería ser nula. Se hizo pues, imprescindible el uso de la mecánica cuántica.

En mecánica cuántica el problema reside en determinar los estados de energía de un sistema, descritos mediante la ecuación de Schrödinger. Van Vleck abordó el problema utilizando la teoría de perturbaciones. En esencia, consiste en expresar el hamiltoniano \mathcal{H} de una molécula en el seno de un campo magnético en un desarrollo de términos: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \dots$. El

primero de ellos, \mathcal{H}_0 , corresponde al hamiltoniano en ausencia de campo y los demás son una serie de potencias crecientes de \mathcal{H} . La teoría se puede aplicar, ya que todos los términos se pueden considerar como pequeñas perturbaciones con respecto al primero. El cálculo de la variación que experimenta la energía del estado fundamental, está directamente relacionado con la susceptibilidad magnética. El incremento de energía, debido a la perturbación de primer orden, se anula para el caso de moléculas sin momento magnético permanente por lo que se toma el segundo orden:

$$\Delta E_0^{(2)} = \langle \psi_0 | \mathcal{H}_2 | \psi_0 \rangle - \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | \mathcal{H}_1 | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \mathcal{H}_1 | \psi_0 \rangle}{E_k - E_0} \quad \text{I.12}$$

en donde las E_k y ψ_k son respectivamente los autovalores y las autofunciones de \mathcal{H}_0 , siendo E_0 el menor autovalor que corresponde al valor de la energía del estado fundamental.

Promediando para un mol de moléculas orientadas al azar y puesto que:

$$E = -\frac{\chi_M H^2}{2} \quad \text{I.13}$$

la susceptibilidad molar viene definida mediante la expresión:

$$\chi_M = \frac{-Ne^2}{6mc^2} \langle \psi_0 | \sum_i \bar{r}_i^2 | \psi_0 \rangle + \frac{Ne^2 \hbar^2}{6m^2 c^2} \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | \bar{L} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \bar{L} | \psi_0 \rangle}{E_k - E_0} \quad \text{I.14}$$

El primer término corresponde al diamagnetismo clásico; mientras que el segundo término, que es positivo y no tiene un homólogo en la teoría clásica, representa un término paramagnético. Si se usa la estadística de Maxwell-Boltzmann se demuestra que este paramagnetismo es independiente de la temperatura. Por lo tanto, la susceptibilidad diamagnética para sistemas que carecen de momento magnético permanente puede representarse como:

$$\chi_M = \chi_M^d + \chi_M^p$$

I.15

El primer término depende de la estructura química de la molécula. El segundo término se ve afectado con cualquier modificación de la simetría de la nube electrónica que puede ser debida a cambios en interacciones intra e intermoleculares. Como ejemplo, el paso desde un estado físico determinado a otro más desordenado produce un aumento en el valor absoluto de la susceptibilidad provocado por la disminución de χ_M^p .

Un cálculo preciso de χ_M a partir de I.14 sólo es posible en el caso más simple de sistemas monoatómicos donde se conocen las funciones de onda y autovalores del sistema no perturbado. En sistemas moleculares existen diversos métodos de aproximación al cálculo de χ , tales como: el método variacional^[2], la teoría de variación-perturbación^[3] y el método iterativo de Hartree-Fock^[4]. Con ellos se han conseguido cálculos satisfactorios para sistemas moleculares sencillos. En polímeros, debido a la gran complejidad de las moléculas, cualquier intento de aproximación al cálculo de χ es inviable. Como alternativa, se han propuesto métodos semiempíricos para el cálculo de la susceptibilidad.

I.1.3 Métodos empíricos y semiempíricos

El primer intento razonable de obtener informaciones estructurales de las medidas de susceptibilidad diamagnética, fue desarrollado por Pascal^[5]. Su premisa de partida fue que la susceptibilidad total de una molécula es una simple suma de la susceptibilidad χ_i de los átomos que forman dicha molécula. Las susceptibilidades atómicas son determinadas empíricamente midiendo series homólogas. Sin embargo, átomos unidos mediante distintos tipos de enlace (C–C, C=C, C≡C) contribuyen de manera diferente a la susceptibilidad molecular total. Las desviaciones de la susceptibilidad molecular a la suma de las susceptibilidades atómicas individuales se corrigen mediante incrementos

estructurales específicos. La susceptibilidad molecular, χ_M , según Pascal es igual a:

$$\chi_M = \sum_i n_i \chi_i + \sum_j m_j \lambda_j \quad \text{I.16}$$

donde χ_i es la susceptibilidad del átomo i , n_i es el número de átomos de esta especie, y λ_j es el incremento estructural que caracteriza la presencia de m_j enlaces insaturados. Estos cálculos se utilizan para determinar las correcciones diamagnéticas que se encuentran solapadas en los materiales de comportamiento paramagnético. También se han publicado numerosos trabajos de determinación de la estructura química a partir de la sistemática de Pascal^[6,7]. Las dificultades principales del método surgieron al aumentar la precisión de las medidas magnéticas experimentales, lo cual obligó a dar un incremento diferente para cada nueva estructura. También las críticas se orientaron hacia el hecho de que dichos incrementos no tienen ningún sentido en base a la física atómica. A pesar de todo, este sistema reducido a compuestos de enlace localizados proporciona un excelente acuerdo entre los valores calculados y experimentales (las diferencias no suelen exceder el 1%) y resulta muy útil para comparar miembros de una misma serie homóloga.

El método de Haberditzl^[8] introduce la posibilidad de considerar el efecto de enlace vecino de primer orden. Es decir, mejora a todos los sistemas anteriores que sólo establecían la aditividad de incrementos independientes, sin tener en cuenta la interacción del resto de átomos y enlaces de la molécula. Este método, considera además el tipo y grado de hibridación de los enlaces de los átomos, así como el tipo y número de átomos vecinos (excepto el hidrógeno). Así, para el cálculo de χ_M se establece un sistema mixto de incrementos atómicos calculados en base a la mecánica cuántica e incrementos de enlace obtenidos de forma empírica considerando el efecto de enlace vecino de primer orden. La sistemática de Haberditzl, como las anteriores, proporciona valores de susceptibilidad demasiado altos para el caso de deslocalización electrónica. Con enlaces localizados, este sistema de incrementos resulta ser una técnica

de investigación estructural auxiliar de gran valor, cuya precisión está dentro del 1%.

I.1.4 Susceptibilidad diamagnética en polímeros

Las investigaciones realizadas mediante susceptibilidad diamagnética en polímeros se han centrado especialmente en aspectos tales como: estudios de polimerización^[9,10], caracterización de sistemas bifásicos, polímeros conductores, polímeros orientados y cristales líquidos poliméricos.

Por ejemplo, en los sistemas bifásicos, la transición de la estructura molecular, con cadenas extendidas, a la estructura bifásica, compuesta por una alternancia de laminillas cristalinas y regiones amorfas, ha sido detectada experimentalmente observándose una elevación del diamagnetismo por encima de una cierta longitud molecular umbral L_u ($L_u \cong 25 \text{ nm}$)^[11].

También se ha puesto en evidencia el papel que juegan los efectos intermoleculares en el diamagnetismo de polímeros sintéticos. Así, la morfología, la deformación mecánica, la tacticidad o el peso molecular son algunos de los factores que alteran sustancialmente las propiedades diamagnéticas de un polímero^[12,13].

En el caso de polietileno (PE)^[14], ha sido también examinada detalladamente la influencia que sobre el diamagnetismo ejercen los defectos de cadena (ramas, insaturaciones) y los cambios de estado.

En cuanto a polímeros conductores^[15,16], la susceptibilidad magnética ha sido capaz de distinguir cinco contribuciones diferentes a la susceptibilidad total:

$$\chi_T = \chi_d + \chi_p + \chi_{\text{Landau}} + \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Curie}} \quad \text{I.17}$$

donde χ_d y χ_{Landau} son, respectivamente, las contribuciones diamagnéticas de electrones localizados en capas internas y de los electrones libres. χ_p es el término paramagnético, independiente de la temperatura y χ_{Pauli} aparece como consecuencia de la aplicación de la estadística de Fermi-Dirac al gas de

electrones libres. Por último, χ_{Curie} es el paramagnetismo normal dependiente de la temperatura. De los valores de cada uno de los términos magnéticos de la expresión I.17 es posible obtener información sobre los mecanismos de dopado y conducción^[15,16].

Por otra parte, la anisotropía magnética proporciona información sobre sistemas poliméricos orientados y cristales líquidos poliméricos.

Selwood^[16] estableció las bases para determinar la orientación molecular con respecto al eje de una fibra polimérica a partir de los datos de anisotropía magnética en polímeros tales como el politereftalato de etilo (PET), el poliestireno (PS) y el polietileno.

Es interesante mencionar el estudio crítico realizado por Weise^[17] sobre la anisotropía magnética de polímeros y sobre su utilidad para resolver dos cuestiones principales: 1) la estructura conformacional de un polímero y 2) la determinación de la estructura electrónica en polímeros con distintos grados de conjugación.

Igualmente del conocimiento de la anisotropía magnética de un sistema con características de cristal líquido se puede obtener información acerca de la organización molecular de las distintas mesofases y sobre el carácter de sus transiciones.

Desde otra perspectiva, también se ha investigado la capacidad de orientación molecular de cristales líquidos poliméricos en presencia de campos magnéticos. Se han detectado así efectos cinéticos de orientación que no tienen paralelismo en los cristales líquidos de bajo peso molecular^[18,19,20]. La utilización de campos magnéticos muy intensos ($> 5\text{T}$) da lugar a orientaciones inducidas incluso en polímeros sin fases estables de cristal líquido (PET, PEN, PS, i-PP,...)^[21,22,23]. Algunos autores han propuesto, sin embargo, que durante el periodo de inducción previo a la cristalización pueden aparecer sistemas transitorios con estructura de cristal líquido que dan lugar a la orientación^[24].

I.2 Flexibilidad de las cadenas macromoleculares

Una característica cualitativa esencial de una cadena macromolecular libre, difícilmente expresada por un solo parámetro, es su flexibilidad. Dicha característica está sobre todo relacionada con la existencia de múltiples posibilidades de libre rotación alrededor de los enlaces que forman la cadena.

Es obvio que desde la cadena de polietileno ($(-\text{CH}_2-)_n$) a la cadena de polímeros aromáticos tales como el poliparafenileno, la variación de flexibilidad es muy grande.

La rotación alrededor de un enlace es el resultado de varios factores. La contribución más importante viene del tipo de enlace mismo. Los enlaces simples más comúnmente encontrados en cadenas poliméricas son: carbono-carbono, carbono-oxígeno, silicio-oxígeno o carbono-nitrógeno. Estos enlaces tienen una rotación inherente o una libertad de torsión que dependen de su estructura electrónica. Los enlaces dobles, tienen una libertad muy pequeña de rotación y se pueden considerar como rígidos o no rotables. Las características rotacionales inherentes de un enlace también están modificadas por los grupos llamados sustituyentes a los que estén unidos los átomos de la cadena. Las interacciones entre átomos no ligados restringe los ángulos rotacionales energéticamente favorables. El tamaño de estos átomos o su influencia estérica, es por tanto muy importante a este respecto.

I.3 Transiciones de fase en sistemas poliméricos

En el estudio de materiales macromoleculares en función de la temperatura^[25] es bien conocida la existencia, en un intervalo de temperatura estrecho, de una transición relativamente abrupta distinta de las transiciones de fase clásicas. Se observó muy pronto que, en el estudio del volumen específico de un material polimérico orgánico^[26] como el caucho (figura I.2) en función de la temperatura aparece una única transición en el material amorfo, mientras que en el mismo material, pero con un cierto contenido de cristalinidad, existe una segunda transición a temperaturas más elevadas. La primera transición es

la denominada transición vítrea, por encima de la cual agrupaciones atómicas de las cadenas moleculares pueden sufrir movimientos conjuntos en el material amorfo. La segunda transición corresponde a la clásica fusión de las entidades cristalinas.

La temperatura de fusión viene caracterizada por una discontinuidad en las funciones extensivas termodinámicas, como el volumen y la entalpía, que definen el estado del material. Por el contrario, el comportamiento de la transición vítrea responde únicamente a un cambio de la pendiente con la temperatura de estas mismas funciones. Ello significa una discontinuidad de la primera derivada parcial en función de la temperatura, lo cual hace que la transición vítrea se contemple como una transición termodinámica de segundo orden^[27,28].

Además de estas transiciones fundamentales, los polímeros pueden presentar otras transiciones térmicas debidas, por ejemplo, a cambios de fase cristalina, o a la aparición de mesofases especialmente en polímeros de cadenas moleculares rígidas. Estas últimas pueden dar lugar a transiciones del tipo:

sólido-nemático^[29,30], nemático-isotrópico^[31,32], nemático-colestérico^[33], nemático-esméctico^[34,35], etc...

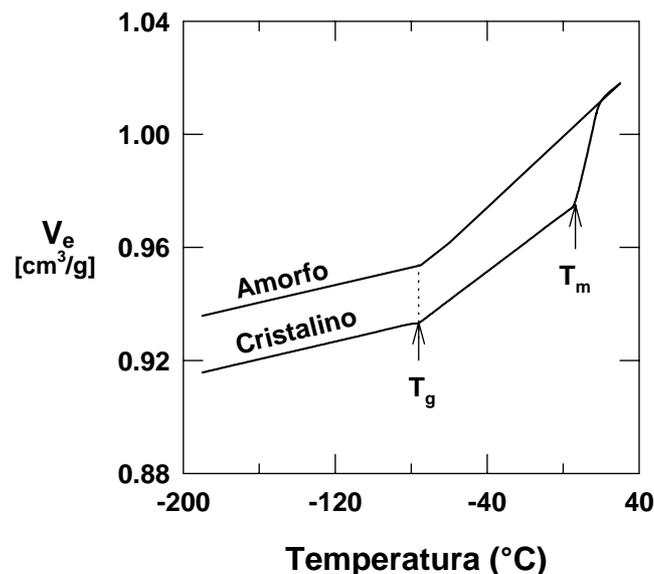


Figura I.2: Variación del volumen específico del caucho amorfo y semicristalino en función de la temperatura.

I.4 Objetivos

El objetivo de este trabajo de tesis doctoral va dirigido a una profundización en el conocimiento de los fenómenos de cambios de fase y orientación molecular utilizando las técnicas de difracción de rayos X y de susceptibilidad diamagnética. La investigación realizada amplía estudios previos realizados en este Departamento ^[1] y entronca con una larga tradición en la ciencia española de medidas experimentales de la susceptibilidad magnética, cuyos exponentes más destacados han sido el Prof. B. Cabrera y el Prof. S. Velayos.

En la parte experimental ofrecemos una descripción detallada de los materiales investigados, métodos de preparación y técnicas utilizadas para su caracterización. Se ha puesto especial énfasis en el cálculo de errores que tiene gran relevancia en una técnica tan sensible como la medida de la susceptibilidad diamagnética.

En particular, los objetivos específicos que nos proponemos desarrollar son los siguientes:

- En el capítulo III.1 se ofrece un estudio realizado mediante medida de la susceptibilidad diamagnética de fenómenos de reorientación en el polímero poliéter cetona-cetona (PEKK 60/40). El material inicial amorfo presenta una cierta orientación de los planos que contienen a los anillos bencénicos en el plano de la muestra. El comportamiento del material es estudiado en función de la variación de la temperatura y en función del tiempo de permanencia a dichas temperaturas, tanto en la fase sólida como en la fase fundida.
- En el capítulo III.2 se estudia la cinética de cristalización de los polímeros PET, PEEK y PEKK 60/40, empleando la técnica de la susceptibilidad diamagnética y comparando el proceso de cristalización para los tres poliésteres. El análisis de los datos obtenidos en relación con otras técnicas, permite discutir asimismo la posible idoneidad de la susceptibilidad diamagnética.
- En el capítulo III.3 se estudia el proceso de la transición de fase en copolímeros P(HB/HN) con distintas composiciones. Algunas de estas composiciones tienen la posibilidad de presentar una fase de cristal líquido en forma de fase nemática. El estudio realizado mediante difracción de rayos X se

centra en la variación del parámetro de orden en función de la temperatura y el cambio sufrido por el mismo en la transición de la fase sólida a la fase nemática. Se investiga también la variación de la anisotropía magnética en función de la temperatura. Finalmente se comparan los resultados aportados por las dos técnicas.

- En el capítulo III.4 se estudia la pérdida de orientación (relajación) en la fase nemática de los copolímeros P(HB/HN) en función del tiempo de permanencia en dicha fase.
- Por último en el capítulo III.5, se realiza un estudio del comportamiento de la anisotropía en copolímeros P(HB/HN) en función del tiempo de permanencia a temperaturas por encima de la temperatura de fusión en el seno de un campo magnético, mediante susceptibilidad diamagnética y difracción de rayos X.

Bibliografía

- [1] F. Ania, F. J. Baltá-Calleja, "Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity", Part B, S. Fraga, Ed. Elsevier, New York, 527 (1992)
- [2] Y. G. Dorfman, "Diamagnetism and the Chemical Bond", Edward Arnold Publishers, Londres (1965)
- [3] M. Karplus, H. J. Kolker, J. Chim. **38**, 1263 (1963)
- [4] R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **40**, 2238 (1964)
- [5] P. Pascal, Ann. Chim. Phys. **19**, 5 (1910)
- [6] A. Pacault, La Revue Scientifique **86**, 38 (1948)
- [7] P. Pascal, F. Gallais, S. F. Labarre, Compt. Rend. Acad. Sci. Paris **252**, 2644 (1961)
- [8] W. Haberditzl, "Magnetochemie", Akademik-Verlag, Berlin (1968)
- [9] Hoarau, J. Bull. Soc. Chim. France 1153 (1950)
- [10] V. R. Murthy, S. V. Naidu, A. Sreeramulu, Proc. Indian Nat. Sci. Acad. **A53**, 109 (1987)
- [11] L. Pauling, Nat. Acad. Sci. USA **76**, 2293 (1979)
- [12] F. J. Baltá Calleja, J. Macromol. Sci. Phys. **B6**, 387 (1972)
- [13] F. J. Baltá Calleja, R. Hoseman, W. Wilke, Makromol. Chem. **92**, 25 (1983)
- [14] F. Ania, F. J. Baltá Calleja, J. Macromol. Sci. Phys. **B22**, 451 (1983)
- [15] L. N. Mulay, E. A. Boudreaux, "Theory and Applications of Molecular Diamagnetism", John Wiley, New York, ch3. (1976)
- [16] E. M. Wier, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3484 (1951)
- [17] D. N. Weise, Tesis Doctoral, Univ. Princeton, USA (1985)
- [18] W. Brostow, E. A. Faitelson, M. G. Kamensky, V. P. Korkhov, Y. P. Rodia, Polymer, **40** 1441 (1999)
- [19] C. Viney, A. M. Donald, A.H. Windle, J. Mol. Sci. **18**, 1136 (1983)
- [20] F. Ania, A. Flores, H. R. Kricheldorf, F. J. Baltá-Calleja, Polymer **44**, 5909 (2003)
- [21] T. Kawai, T. Kimura, Polymer **41**, 155 (2000)

- [22] T. Kimura, T. Kawai, Y. Sakamoto, *Polymer* **41** 809 (2000)
- [23] T. Kimura, *Polym. J.* **35**, 823 (2003)
- [24] G. Strobl, *Eur. Phys. J. E* **3**, 165 (2000)
- [25] B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* **340/341**, 37 (1999)
- [26] N. Bekkedahl, *J. Res. Natl. Bur. Standards* **13**, 411 (1934)
- [27] L. D. Landau, "Collected Papers of L. D. Landau", Ed. D. Ter Haar, Pergamon Press, Oxford, 193 (1965)
- [28] N. Boccara, *Mol. Crys. Liq. Cryst.* **32**, 1 (1976)
- [29] G. Lieser, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **21**, 1611 (1983)
- [30] J. Economy, W. Volksen, C. Viney, R. Geiss, R. Siemens, T. Karis, *Macromolecules* **21**, 2777 (1988)
- [31] H. Finkelmann, "Polymer Liquid Crystals ", Ed. A. Ciferri, W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer, Academic Press, New York, (1982)
- [32] A. Ciferri, "Polymer Liquid Crystals ", Ed. A. Ciferri, W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer, Academic Press, New York, (1982)
- [33] A. Saupe, *Mol. Crys. Liq. Cryst.* **7**, 59 (1969)
- [34] M. Benzekri, T. Claverie, J. P. Marcerou, and J. C. Rouillon, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 16 (1992)
- [35] K. J. Stine, C. W. Garland, *Phys. Rev. A* **39**, 3148 (1989)

II. Parte experimental

II.1 Descripción de los materiales estudiados

En este trabajo de tesis doctoral hemos estudiado una serie de materiales poliméricos caracterizados por un elevado punto de fusión y distinto grado de rigidez molecular. Todos ellos son poliésteres comerciales de peso molecular promedio $M_n \sim 30\ 000$ y con capacidad de cristalizar de forma parcial en el rango de temperaturas $T_g < T < T_m$.

Las tablas II.1 y II.2 recogen los valores de las distintas temperaturas de transición vítrea T_g y de fusión T_m de los polímeros investigados.

	T_g (°C)	T_m (°C)
PET	80	250
PEEK	144	335
PEKK 60/40	155	315

Tabla II.1: Temperatura de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m), de los polímeros investigados.

P(HB/HN)	T_g (°C)	T_m (°C)
30/70	~100	303
58/42	~100	249
75/25	~100	289

Tabla II.2: Temperatura de transición vítrea (T_g) y de fusión (T_m), de la serie P(HB/HN).

II.1.1 Poli(tereftalato de etilo), PET

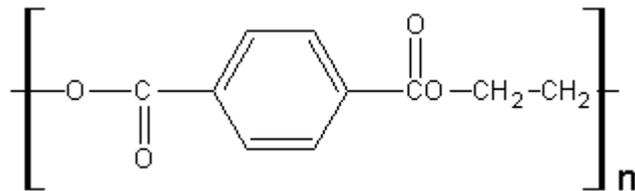


Figura II.1: Unidad repetitiva del poli(tereftalato de etilo), PET.

El poli(tereftalato de etilo) cuya unidad monomérica está representada en la figura II.1, puede prepararse tanto en estado amorfo cuya densidad es 1337kgm^{-3} , como en forma semicristalina. Los parámetros de la celdilla unidad triclinica de la fase cristalina son^[1] $a = 0.456$, $b = 0.595$ y $c = 1.075\text{nm}$ $\alpha = 98.5^\circ$, $\beta = 118^\circ$ y $\gamma = 112^\circ$.

II.1.2 Poli(aril éter éter cetona), PEEK

La poli(aril éter éter cetona) con la unidad monomérica representada en la figura II.2, puede prepararse en forma de película amorfa o semicristalina, dependiendo de las condiciones de procesado desde el estado fundido. El material amorfo se consigue después de un enfriamiento rápido desde el estado fundido, y tiene una densidad de 1263kgm^{-3} ^[2]. El PEEK cristaliza en un sistema ortorrómbico tal y como viene descrito en la bibliografía^[2,3] con los siguientes parámetros: $a = 0.775$, $b = 0.589$ y $c = 9.883\text{nm}$, y con una densidad cristalina de 1400kgm^{-3} .

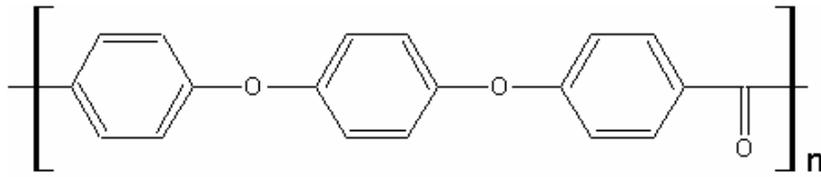


Figura II.2: Unidad monomérica de la poli(aril éter éter cetona).

II.1.3 Poli(aril éter cetona cetona), PEKK

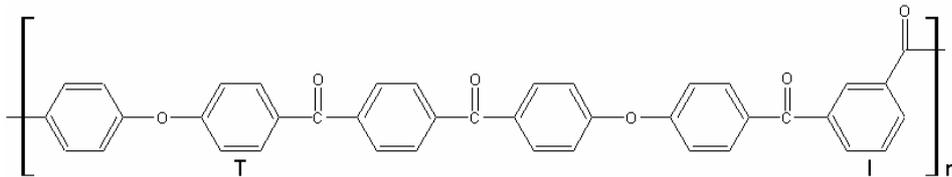


Figura II.3: Unidad monomérica de la poli(aril éter cetona cetona),

La poli(aril éter cetona cetona), cuya unidad monomérica está representada en la figura II.3, se prepara a partir del ácido difenil éter tereftálico (T) y ácido isoftálico (I), con un control de la cantidad de los componentes de T e I. Se pueden preparar polímeros con diferentes cantidades del isómero fenil para/meta (en nuestro caso hemos investigado el polímero 60/40). La cantidad T/I modifica notablemente la temperatura de fusión y la cinética de cristalización, sin embargo, tiene sólo un ligero efecto sobre T_g ^[4]. El PEKK puede cristalizar con una celdilla unidad ortorrómbica: $a = 0.766$, $b = 0.611$ y $c = 1.576 \text{ nm}$ ^[5] y también puede prepararse en el estado amorfo.

II.1.4 Copoliésteres P(HB/HN)

La serie de copoliésteres al azar derivados del ácido hidroxibenzoico (HBA) y del ácido 2-hidroxi-6-naftoico (HNA)(figura II.4) fueron suministrados por la

compañía Hoechst-Celanese. Las composiciones molares HB/HN de las que disponemos son: 30/70, 58/42 y 75/25. El grado de polimerización es de ~ 250 unidades monoméricas. Dada la alta velocidad de cristalización que presentan estos materiales^[6] es imposible obtenerlos en un estado puramente amorfo. A temperatura ambiente los tres copoliésteres presentan celdillas cristalinas ortorrómbicas^[7]. Debido a la elevada rigidez de sus cadenas, que restringe la dinámica molecular, el estado fundido presenta un orden de tipo nemático que sólo necesita de pequeños movimientos traslacionales para la formación de cristales. Con todo, estos copoliésteres al azar sólo pueden dar lugar a cristales de dimensiones nanométricas y a un grado de cristalinidad que siempre es inferior al 30%.

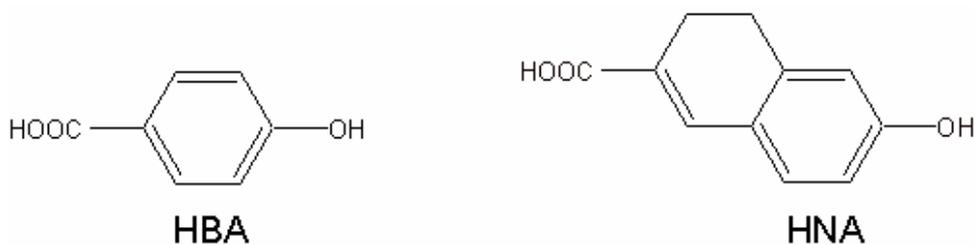


Figura II.4: Unidades monoméricas HBA y HNA que dan lugar a los copoliésteres P(HB/HN).

II.2 Técnicas de difracción de rayos X a ángulos grandes (WAXS)

II.2.1 Dispositivo experimental

Para la obtención de diagramas de difracción se han empleado dos dispositivos experimentales. El primer dispositivo consta de un detector CCD bidimensional y una cámara Rigaku de colimación puntual acoplados a un generador de ánodo rotatorio (figura II.5) y se ha utilizado para realizar medidas a temperatura ambiente. Para medidas en tiempo real y en función de la

temperatura se ha usado un detector Gabriel bidimensional y una cámara de transmisión acoplada a una fuente de radiación sincrotrón.

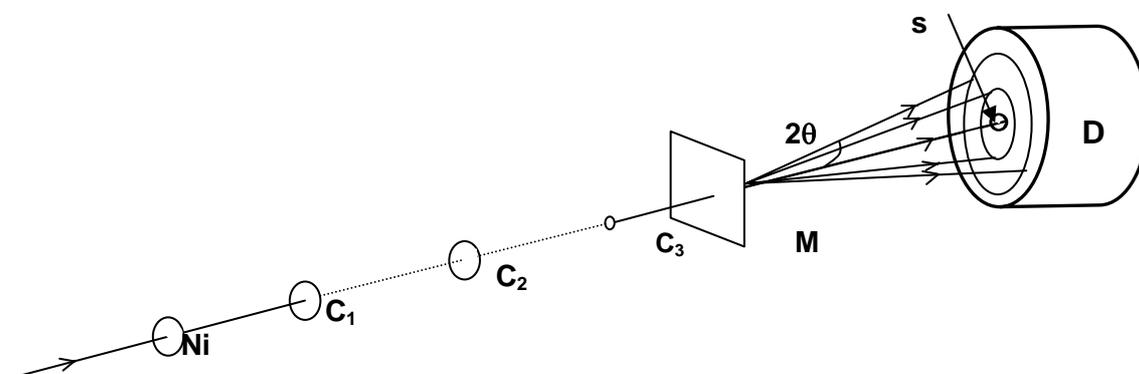


Figura II.5: Esquema de la cámara de colimación puntual. Ni es un filtro de níquel, C₁, C₂ y C₃ son los colimadores, M es la muestra, S es la placa interceptora y D el detector bidimensional.

II.2.1.i Detector bidimensional CCD

En la figura II.6 aparece un diagrama obtenido con el detector bidimensional en una muestra de la serie P(HB/HN). El detector CCD es de la casa Photek modelo ICCD325-65X. El principio de funcionamiento del detector es muy sencillo. Se basa en la conversión de los fotones de rayos X que llegan al detector en fotones de luz visible gracias a una pantalla fluorescente de un compuesto de fósforo. Posteriormente la intensidad de estos fotones es amplificada varios órdenes de magnitud y reducida proporcionalmente su sección eficaz para incidir en la CCD (figura II.7). El detector se encuentra acoplado a un generador Rigaku de ánodo rotatorio de 12kW de potencia. Las condiciones de trabajo fueron de 40kV y 120mA. La radiación empleada es la K_α del cobre, con una longitud de onda $\lambda = 0.154 \text{ nm}$. La componente K_β se elimina con un filtro de níquel. Para la colimación del haz existen tres colimadores dispuestos como indica la figura II.5. El haz atraviesa la muestra y los máximos de difracción, una vez recogidos por la CCD, son observados en

la pantalla del ordenador. El haz primario no difractado es absorbido por una pequeña placa cóncava de plomo acoplada inmediatamente delante de la cámara. La distancia muestra-detector es de 40 mm .

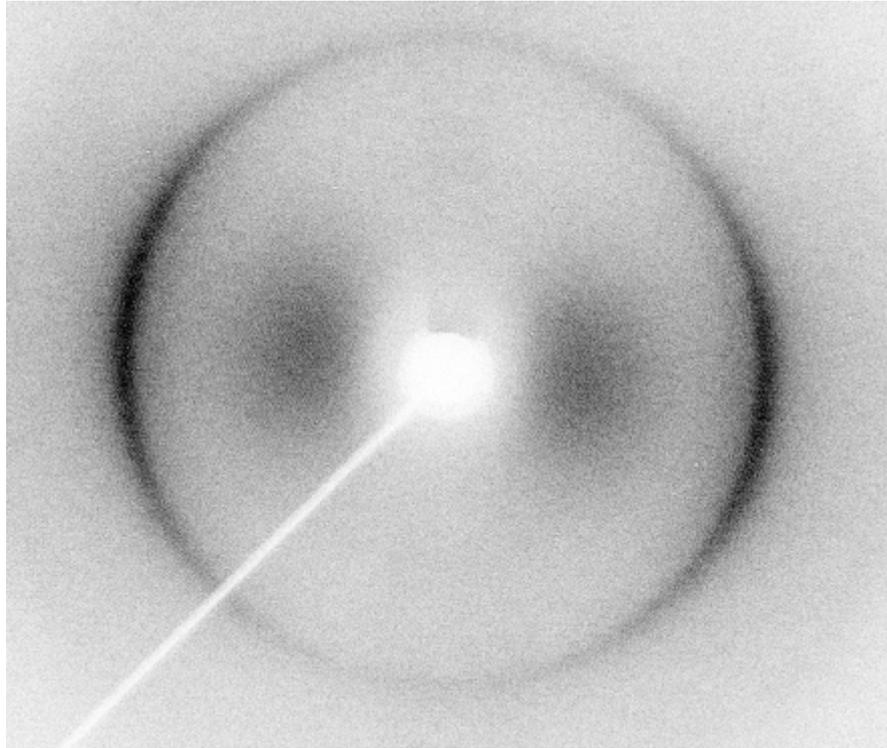


Figura II.6: Diagrama de difracción de rayos X (WAXS) de un sistema HBA/HNA con la dirección molecular perpendicular al haz incidente y en posición vertical.

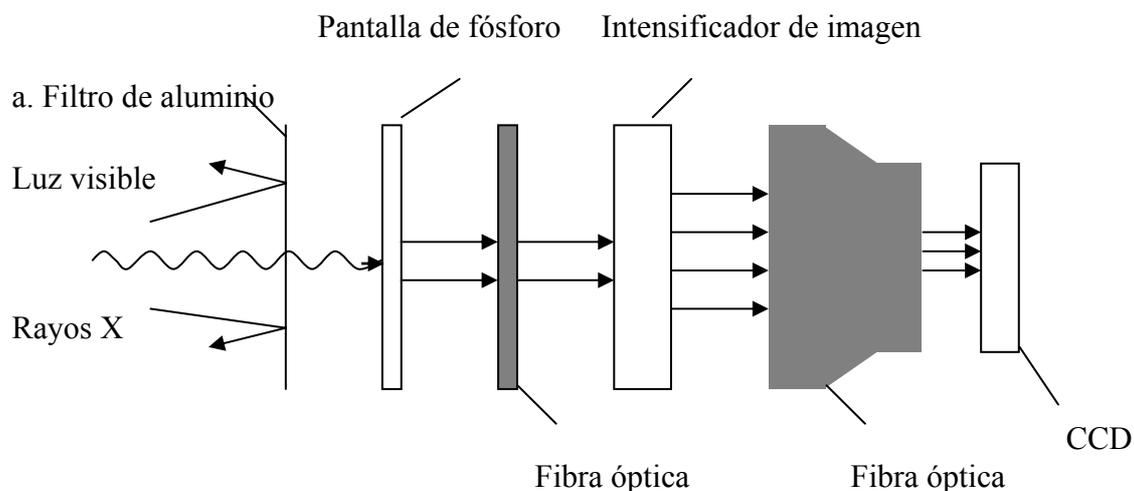


Figura II.7: Esquema de los principales componentes de una cámara CCD.

II.2.1.ii ***Cámara de transmisión acoplada a la fuente de radiación sincrotrón***

Las medidas experimentales en la fuente de radiación sincrotrón se efectuaron en la línea A2 dedicada al estudio de la Materia Condensada Blanda, del laboratorio DESY-HASYLAB (Hamburgo)(figura II.8). La cámara acoplada a la fuente de radiación es de doble focalización. La focalización del haz primario en el plano vertical se realiza mediante un espejo curvo de cuarzo segmentado. La focalización del haz en el plano horizontal se lleva a cabo mediante un cristal curvo de germanio, que hace al mismo tiempo la función de monocromador. Modificando el ángulo de Bragg del cristal monocromador se puede variar la longitud de onda del haz incidente. La longitud de onda empleada en los experimentos llevados a cabo es de 0.150nm. En la figura II.9 se muestra el esquema de la cámara después de la monocromatización del haz primario. El flujo del haz monocromatizado se determina mediante una cámara de ionización. A continuación se sitúa una rendija que fija la sección eficaz del haz incidente. La muestra se sitúa en un horno y un termopar en contacto con

la muestra mide su temperatura. La radiación no difractada es interceptada por una placa semitransparente (“beamstop”) y la fracción de radiación transmitida se recoge junto con la intensidad difractada por la muestra en un detector Gabriel.

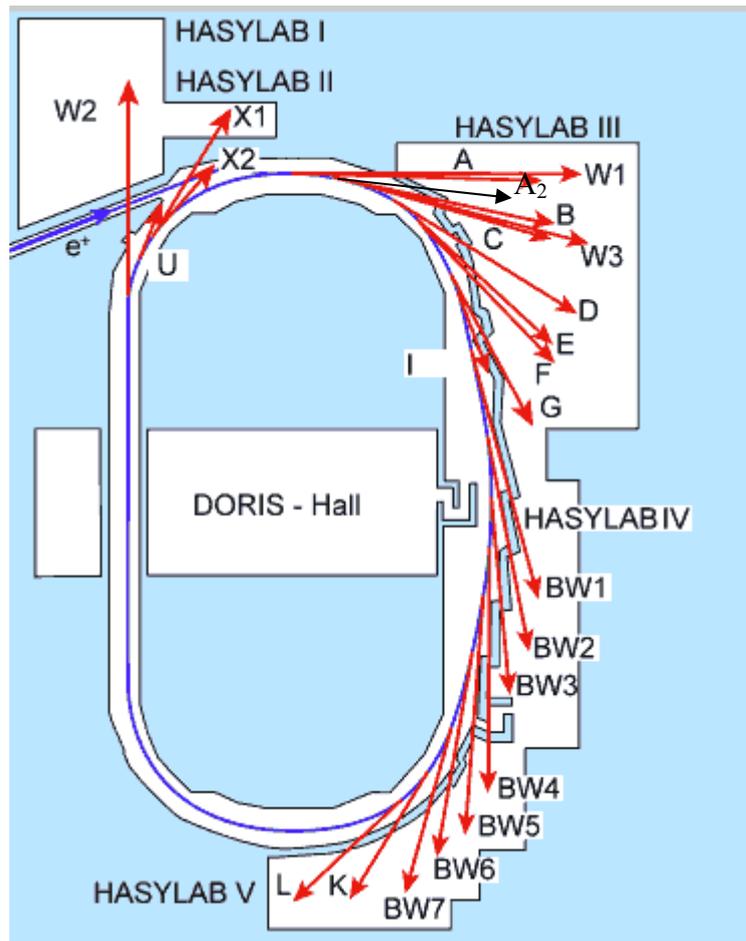


Figura II.8: Esquema de las distintas líneas en el laboratorio HASYLAB.

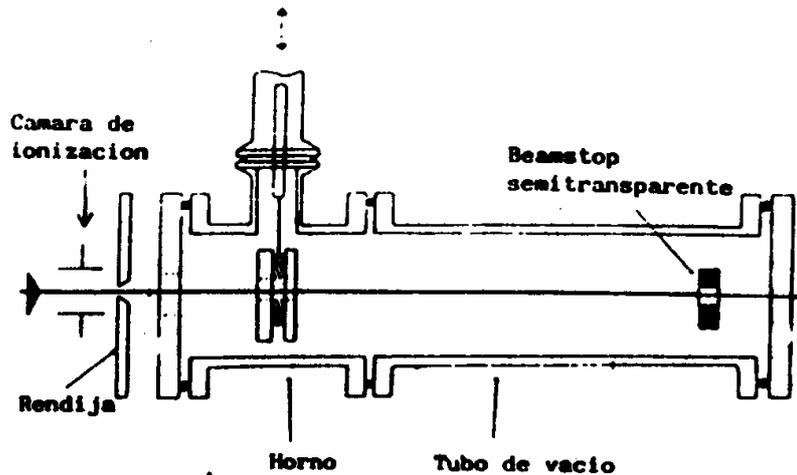


Figura II.9: Esquema de la cámara de doble focalización acoplada a la fuente de radiación sincrotrón.

- **Condiciones de trabajo y correcciones previas al análisis de los diagramas de difracción.**

Los diagramas de difracción se tomaron en intervalos de entre uno y tres minutos para los ciclos de calentamiento, y cada 30 segundos para el estudio de relajación a temperaturas superiores a la temperatura de fusión para los tres copoliésteres P(HB/HN).

Las correcciones debidas al descenso de intensidad del haz primario en función del tiempo se realizan automáticamente a partir de la información obtenida en la cámara de ionización. Previo al análisis de los perfiles difractométricos obtenidos se realizan las siguientes correcciones:

- Sustracción del “scattering” de fondo. Las muestras se sitúan en el horno entre dos capas de aluminio con el objeto de mejorar el contacto térmico. Para eliminar la contribución del “scattering” del aluminio se realiza un perfil difractométrico solamente con este material, que posteriormente se sustraerá de los perfiles de difracción de la muestra.
- Corrección de la respuesta del detector. Con el objeto de eliminar cualquier anomalía electrónica del detector se estudia su respuesta a una fuente constante de rayos X. Esta fuente la proporciona un isótopo del hierro, el ^{55}Fe , que emite radiación característica de rayos X de 5.9 keV debido a procesos de captura electrónica (vida media 2.6 años).

- **Calibración de las posiciones de los máximos de difracción**

Los perfiles de difracción se obtienen en forma de intensidad en función del número de canal del detector. La relación entre los ángulos de difracción 2θ y el número de canal viene dada por:

$$\tan(2\theta) = \frac{(n - n_0)}{D} \quad \text{II.1}$$

donde n es el número de canal, n_0 canal correspondiente al origen de ángulos y D es la distancia muestra-detector. Para establecer una relación entre canales y ángulos se utiliza una sustancia patrón cuyos máximos cristalinos están en posiciones angulares conocidas. Como sustancia patrón se eligió una muestra cristalina de poli(tereftalato de etilo) (PET)^[8].

Los círculos concéntricos en el origen de los ejes representan los puntos de la red recíproca hkl , que corresponden a planos (hkl) de la red real, desorientados en el plano a^*b^* . La intersección de uno de estos círculos con la esfera de Ewald produce un máximo de difracción. En el sistema ortorrómbico los puntos de la red recíproca hkl con índices de Miller $(hk0)$ o $(00l)$ generan máximos en las direcciones ecuatoriales o meridionales, con dos reflexiones equidistantes del centro. Las demás reflexiones, fuera del meridiano y del ecuador, presentan cuatro máximos equidistantes del centro de la película.

La obtención de arcos de difracción en vez de reflexiones puntuales se debe a desviaciones en la orientación ideal de los cristales presentes en la muestra.

II.2.3 Determinación de la función de Hermans

El primer método de descripción de la birrefringencia en un polímero orientado fue desarrollado por Hermans^[10] y mejorado después sucesivamente por Stein^[11,12], Wilchinsky^[13] y Spruiell^[14,15].

Las unidades anisotrópicas de un polímero, pueden ser descritas por un sistema de coordenadas ortogonales con ejes 1, 2 y 3. El eje 1 representa la dirección de la cadena polimérica. Los ángulos entre los ejes 1, 2 y 3 de las unidades individuales y las direcciones principales de la muestra, x, y, z están indicados por $\varphi_{1x}, \varphi_{2x}$, etc. Algunos de estos ángulos están representados en la figura II.11.

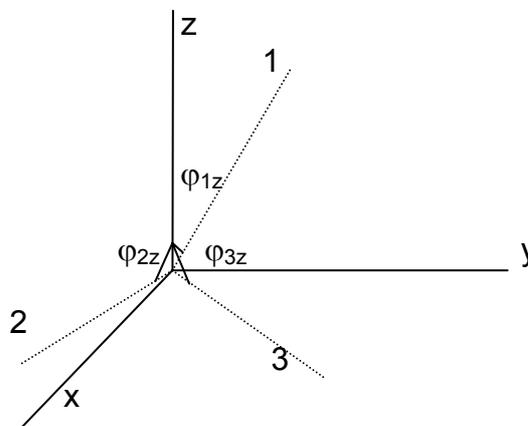


Figura II.11: Relación entre coordenadas externas (x, y, z) y las coordenadas del sistema (1,2,3). 1 es la dirección de la cadena.

En la descripción de la birrefringencia de la muestra, las unidades anisotrópicas tienen que estar caracterizadas por su elipsoide de polarización, con las polarizabilidades principales, α_1, α_2 y α_3 a lo largo de los ejes 1, 2 y 3 respectivamente. En un polímero amorfo este elipsoide representa una simetría rotacional, con el eje 1 como eje de rotación.

Para un rayo de luz polarizada de amplitud unidad del campo eléctrico que oscila en la dirección z las componentes de la amplitud en las direcciones 1, 2 y 3 son respectivamente:

$$\cos\varphi_{1z}, \cos\varphi_{2z}, \cos\varphi_{3z}.$$

Estas componentes dan una polarización:

$$\alpha_1 \cos\varphi_{1z}, \alpha_2 \cos\varphi_{2z}, \alpha_3 \cos\varphi_{3z}.$$

Un esquema de las componentes involucradas en dos dimensiones está representado en la figura (II.12).

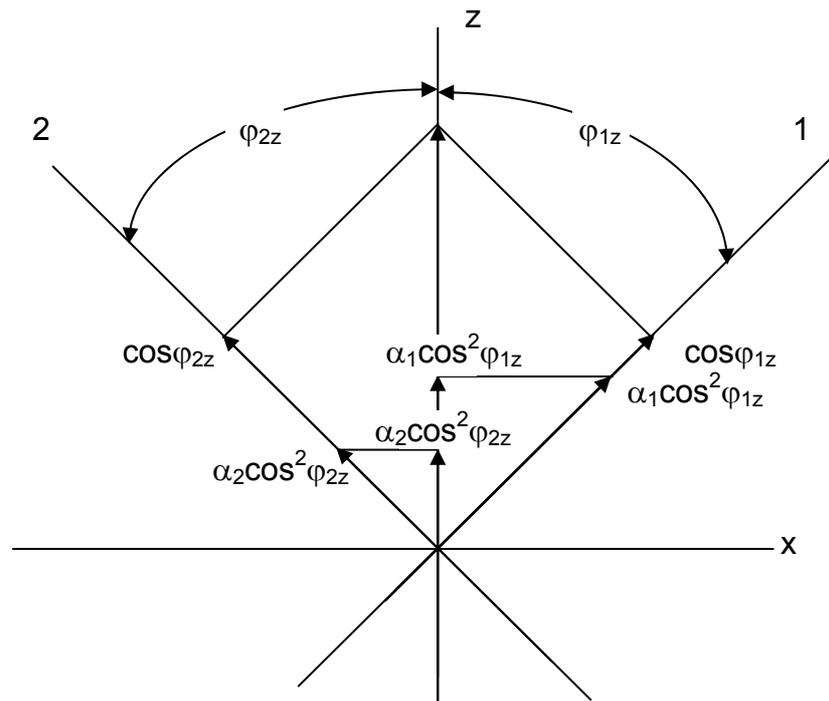


Figura II.12: Obtención de la polarizabilidad en la dirección z causada por una unidad anisotrópica con 1 y 2 como ejes principales.

$$f_{1z} = \frac{3\langle \cos^2 \varphi_{1z} \rangle - 1}{2} \quad \text{II.2}$$

f_{1z} es la llamada función de orientación de Hermans.

Para describir la orientación en un diagrama de rayos X bidimensional se utiliza la misma expresión de Hermans, en donde

$$\langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} I(hkl) \sin \varphi \cos^2 \varphi \, d\varphi}{\int_0^{\pi/2} I(hkl) \sin \varphi \, d\varphi} \quad \text{II.3}$$

Siendo $I(hkl)$ la intensidad difractada que corresponde al ángulo φ .

II.2.4 Determinación del tamaño de coherencia cristalina

En un cristal ideal de dimensiones infinitas el perfil de difracción, en ausencia de efectos instrumentales, presentaría máximos perfectamente definidos cuya función de distribución se ajustaría a una delta de Dirac. Las dimensiones finitas de los cristales, las distorsiones de la red, así como las limitaciones instrumentales producen ensanchamientos de los picos cristalinos. Para la corrección de los efectos instrumentales se utiliza un patrón de silicio, cuyo tamaño de cristal es mayor de 100 nm y cuyo perfil de difracción no presenta efectos de ensanchamiento debidos a distorsiones de la red^[16]. De acuerdo con el teorema de superposición, el perfil experimental $I_E(\varepsilon)$ es la convolución del perfil real y el perfil instrumental:

$$I_E(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} g(\xi) I(\varepsilon - \xi) d\xi \quad \text{II.4}$$

En esta ecuación las variables ε y ξ representan desplazamientos del ángulo teórico 2θ . La función de distribución de intensidades que mejor se ajusta a nuestros perfiles de difracción es la función de Lorentz. Así, la relación entre las anchuras de los perfiles reales ($\delta\beta_{hkl}$), experimentales ($\delta\beta_E$) y la debida a efectos instrumentales $\delta\beta_s$ es la siguiente^[17]:

$$\delta\beta_{hkl} = \delta\beta_E - \delta\beta_s \quad \text{II.5}$$

donde el valor de $\delta\beta_s$ es el obtenido de la reflexión (111) del silicio e igual a $7.72 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. El valor de $\delta\beta_E$ se calcula usando la ecuación de Scherrer^[18]:

$$\delta\beta_E = \frac{\delta\beta \cos\theta}{\lambda} \quad \text{II.6}$$

Siendo λ la longitud de onda de la radiación usada, θ el ángulo de difracción al cual aparece el máximo y $\delta\beta$ la anchura a mitad de altura en radianes del pico de difracción.

En el cálculo del tamaño de coherencia cristalina se han tenido en cuenta los efectos de las distorsiones paracristalinas. El concepto de paracristal fue introducido por Hosemann^[14] como un tipo de cristal con una distribución de densidad electrónica de la celdilla unidad repetitiva que varía estadísticamente de una celdilla a otra. Estas distorsiones de red son tales que a partir de la translación de los vectores unidad de la celdilla sólo se pueden obtener posiciones relativas probables entre moléculas adyacentes. Las anchuras integrales se ven afectadas por las distorsiones paracristalinas, enmascarando el valor real del tamaño lateral de los cristales. La ley α^* ^[16] permite estimar el tamaño de los cristales teniendo en cuenta las distorsiones de red paracristalinas:

$$D_{hkl} = \frac{1 + \pi^2 \alpha^{*2}}{\delta\beta_{hkl}} \quad \text{II.7}$$

donde D_{hkl} es el tamaño de coherencia cristalina en la dirección (hkl), α^* una constante de valor promedio 0.14 y $\delta\beta_{hkl}$ viene dado por la expresión II.5. El error en el cálculo de D_{hkl} se estima entre un 10-20%.

II.3 Medidas estáticas de la susceptibilidad diamagnética

II.3.1 Método de Faraday

Los métodos clásicos de medida de susceptibilidad magnética (Faraday, Quincke, Gouy y Rankine^[19]) se basan en el cálculo experimental de la fuerza que un campo magnético no uniforme ejerce sobre una muestra situada en su interior. A pesar de que el método diferencial de Faraday sea cronológicamente uno de los primeros, dicho método y sus más recientes modificaciones^[19] siguen siendo de gran utilidad cuando se trata de caracterizar materiales cuyo comportamiento es débilmente magnético. Además, el hecho de que este método requiere un volumen de muestra relativamente pequeño favorece el control de la temperatura y asegura su total inclusión en un campo magnético saturante. Una ventaja adicional del método de Faraday es la posibilidad de detectar y eliminar la posible influencia de impurezas ferromagnéticas. Se puede pues afirmar que optimizando al máximo las posibilidades experimentales del referido método, éste aún puede ser competitivo frente a magnetómetros mucho más costosos como los de tipo SQUID (“Superconducting Quantum Interference Device”).

El fundamento del método de Faraday se basa en la medida de la variación aparente de peso que experimenta una muestra al hacer actuar sobre ella un campo magnético con una zona de gradiente constante.

Un momento magnético \mathbf{m} en presencia de un campo magnético externo \mathbf{H} experimenta una fuerza^[20]:

$$F_z = m\chi_m\mu_0\left(H_x \frac{\delta H_x}{\delta z} + H_y \frac{\delta H_y}{\delta z} + H_z \frac{\delta H_z}{\delta z}\right) \quad \text{II.8}$$

donde m es la masa de la muestra y χ_m su susceptibilidad específica. Las piezas polares del electroimán que genera el campo magnético externo \mathbf{H} , están diseñadas de manera^[19] que crean una amplia zona en donde, tomando como origen de coordenadas un punto del eje de simetría de las piezas polares y con la orientación de los ejes de coordenadas definida en la figura II.13, se cumple:

$$\frac{\delta H_y^2}{\delta z} = 2H_y \frac{\delta H_y}{\delta z} = \text{cte} \quad \text{II.9}$$

$$H_x = 0$$

Por otra parte, por simetría, $H_z = 0$ a lo largo del eje z . Sustituyendo las condiciones II.9 en la ecuación II.8 y despejando χ_m se obtiene:

$$\chi_m = \frac{F_z}{\mu_0 m} \frac{2}{\frac{\delta H_y^2}{\delta z}} \quad \text{II.10}$$

Conocida pues la constante instrumental $\frac{\delta H_y^2}{\delta z}$, si se mide la fuerza vertical

F_z que actúa sobre la muestra al aplicar un campo \mathbf{H} , se puede determinar la susceptibilidad magnética de la misma.

Si la muestra que se desea medir está contenida en un portamuestras, la susceptibilidad viene dada por:

$$\chi_m = \frac{(F_{p+m} - F_p)}{\mu_0 m} \frac{2}{\frac{\delta H_y^2}{\delta z}} \quad \text{II.11}$$

donde F_{p+m} es la fuerza que actúa sobre el conjunto muestra más portamuestras y F_p la fuerza que actúa sobre el portamuestras.

Las correcciones debidas al gas circundante son las siguientes^[20]:

$$\chi_m = \frac{F_z}{\mu_0 m} \frac{2}{\frac{\delta H_y^2}{\delta z}} + \frac{\chi_0}{\rho} \quad \text{II.12}$$

siendo χ_0 la susceptibilidad por unidad de volumen del gas circundante y ρ la densidad de la muestra. En el caso de operar en vacío esta corrección es nula.

II.3.2 Dispositivo experimental

El dispositivo experimental es el que se muestra en la figura II.13 y consta de:

- **Mesa antivibratoria.** Dotada de un sistema hidráulico que mediante aire comprimido (50×10^5 Pa) amortigua las vibraciones verticales y horizontales del suelo.
- **Microbalanza.** Se ha utilizado una microbalanza Sartorius S3D-V. Esta balanza posee un fiel articulado por medio de una fibra de torsión en la que los cambios aparentes de peso son equilibrados electrónicamente por medio de solenoides adosados a sus brazos. De esta forma la muestra permanece siempre en la misma posición horizontal inicial. La corriente de compensación que recorre los solenoides es proporcional a la variación de peso y, convenientemente calibrada, expresa su magnitud de forma digital. En los dos brazos de la balanza se encuentran suspendidos dos hilos de cuarzo de igual longitud. La muestra, objeto de medida, se suspende de uno de los hilos de cuarzo mediante otro hilo muy fino y de mayor longitud que los anteriores, de modo que queda entre las piezas polares del electroimán. En el otro brazo se sitúa la tara necesaria para conseguir que la diferencia de pesos esté dentro del límite de compensación electrónica del instrumento ($< 2 \times 10^{-5}$ N). La carga máxima sobre cada brazo es de 0.25 N, con una sensibilidad de 10^{-9} N.

- **Electroimán.** El electroimán que se usó es un modelo Bruker B-M6 provisto de dos bobinas de 800 espiras de hilo de cobre, con circulación interna refrigerante, que conectadas en paralelo admiten una intensidad máxima de 30A. La intensidad de corriente es suministrada por una fuente de alimentación programable Bruker B-MN C5S, con posibilidad de seleccionar la intensidad máxima y la velocidad constante a la que ésta se alcanza. Las piezas polares son similares a las descritas en la referencia^[21] y están diseñadas según un método de analogía eléctrica, para lograr un perfil que genera una zona de gradiente constante de tamaño apreciable. La distancia y la disposición relativa de las piezas polares (a lo largo del eje y) se pueden modificar a voluntad. También es posible realizar cualquier desplazamiento del electroimán según las otras dos direcciones perpendiculares al eje y. Por lo tanto se puede colocar correctamente y con gran precisión una muestra determinada con relación a la posición del electroimán.

- **Portamuestras y tubos envolventes.** Como portamuestras se utilizaron pequeños recipientes cilíndricos de cuarzo de ~8mm de altura y 4mm de diámetro interno. La elección del material se hizo en base a su alto punto de fusión así como a su valor de susceptibilidad magnética constante en el rango de temperaturas estudiado. Los portamuestras poseen dos pequeños orificios de ~0.5mm de diámetro a ~1mm de la parte superior. Se anuda en los orificios un fino hilo de cobre que permite la suspensión del portamuestra. Los tubos de cuarzo conectados al cuerpo de la balanza están rodeados de una malla conductora unida a tierra para evitar que las cargas estáticas puedan alterar las medidas.

- **Microhorno.** En la base del tubo de cuarzo que envuelve a la muestra se acopla un microhorno formado por una serie de resistencias y un termopar de cromo-aluminio que se encuentra situado a ~5mm de la base del portamuestras. La temperatura que señala el termopar se recoge en un voltímetro con una precisión de 0.1grados. El control de la temperatura se realiza mediante una unidad Bruker B-VT1000, con pantalla digital que muestra la temperatura seleccionada y un limitador de potencia que permite modificar la velocidad de calentamiento. La estabilidad de la temperatura es de $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$. El

rango de temperaturas en el que se ha trabajado varía entre temperatura ambiente y 400°C.

• **Elementos de control.**

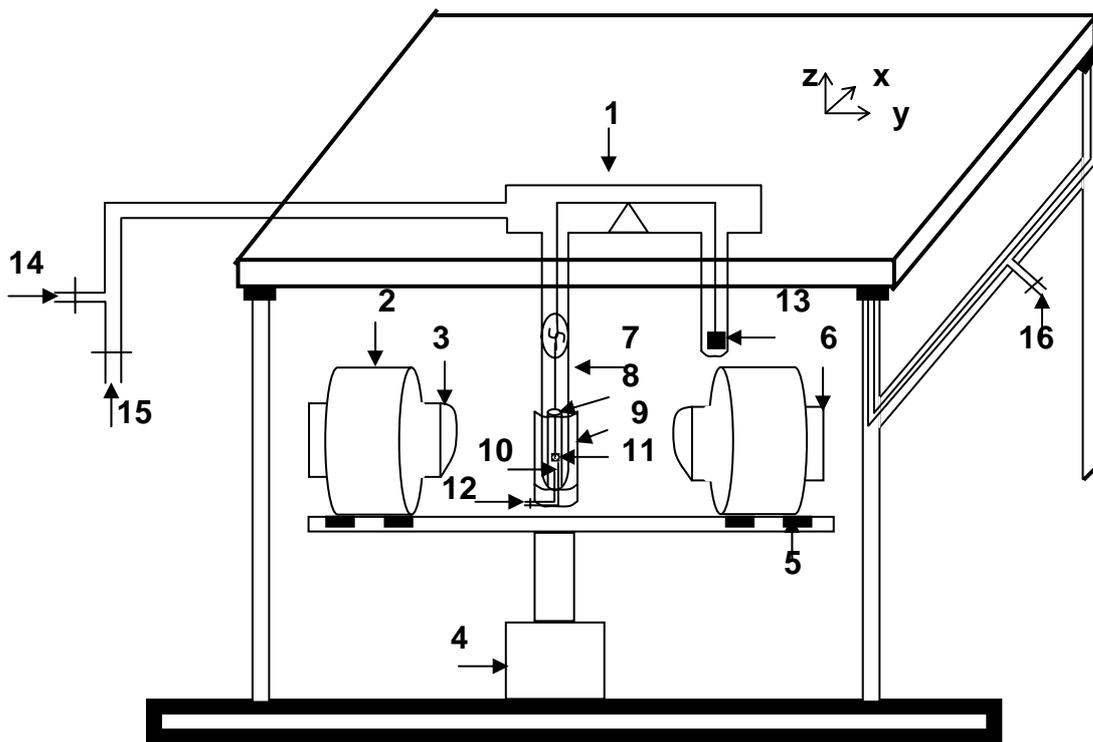
Se han utilizado:

- Un gausímetro Bell-615 provisto de una sonda Hall, que proporciona información del campo magnético aplicado. Las medidas se obtienen en unidades de inducción magnética \mathbf{B} , por ello es conveniente expresar la ecuación II.10 en términos de \mathbf{B} :

$$\chi_m = \frac{\mu_0}{m} F_m \frac{2}{\frac{\delta B_y^2}{\delta z}} \quad \text{II.13}$$

La sensibilidad del gausímetro es de 10^{-3} T.

- Un medidor de vacío tipo Pirani, de la casa Edwards.
- Un manómetro ultrasensible de la casa Harris, que permite mantener una atmósfera constante de nitrógeno en el interior del tubo envolvente. La bala de nitrógeno está conectada a la base del tubo envolvente a través de una llave. La elección del nitrógeno como gas más apropiado para las medidas en función de la temperatura se debe en primer lugar a su carácter diamagnético y en segundo lugar a su buena conductividad térmica que permite una excelente estabilidad de la temperatura.



1. Microbalanza
2. Electroimán
3. Piezas polares de gradiente constante
4. Sistema hidráulico para posicionar el electroimán según el eje z
5. Deslizamiento del electroimán en el eje x
6. Tornillo de desplazamiento de las piezas polares a lo largo del eje y
7. Tubo envolvente de cuarzo
8. Microhorno
9. Tubo de cuarzo protector de las piezas polares
10. Termopar
11. Muestra
12. Entrada de nitrógeno
13. Contrapeso
14. Salida de nitrógeno
15. Bomba de vacío
16. Entrada de aire comprimido

Figura II.13: Esquema del dispositivo experimental para medidas magnéticas.

II.3.3 Posición de la muestra con respecto a las piezas polares

La muestra debe estar situada entre las piezas polares de manera que a lo largo de los ejes x e y esté expuesta a un campo magnético B_y constante. El gradiente de campo debe permanecer igualmente constante a lo largo del eje z en un intervalo de al menos 8mm . El objetivo de este apartado es encontrar la posición óptima de la muestra.

La distancia entre las piezas polares determina no sólo la intensidad del campo magnético, sino también su forma respecto a la variable z [22]. El dispositivo experimental empleado para esta tesis doctoral (figura II.13) no permite una distancia entre piezas polares menor de 40mm debido a la limitación impuesta por el diámetro de los tubos envolventes de cuarzo. Esta distancia proporciona un gradiente de campo en la dirección z constante en una zona lo suficientemente amplia y un valor de B_y , en la dirección x e y , constante en los intervalos deseados.

Distancias entre piezas polares mayores que 40mm proporcionarían valores menores de la fuerza ejercida sobre la muestra. Se eligió por lo tanto, la distancia $d = 40\text{mm}$.

En el estudio del comportamiento del campo magnético a lo largo de los tres ejes cartesianos se utilizó un sonda Hall situada en la posición correspondiente al centro de gravedad de la muestra y orientada para medir la componente B_y . La figura II.14 representa la variación de B_y en función de la altura vertical z para las distintas intensidades y en la figura II.15 se representa la variación de B_y en función de y . La sonda Hall se encuentra en el origen de los ejes x e y , elegidos como posición de referencia teniendo en cuenta la simetría de las piezas polares. El origen de altura está tomado en la parte inferior de la zona plana de las piezas polares. Se puede observar que para cada intensidad se obtiene un comportamiento de B_y distinto, pero tienen en común una zona de gradiente constante (pendiente constante). Con el objeto de obtener con mayor exactitud la posición óptima del centro de gravedad de la muestra, z_g , se

introdujo una muestra diamagnética patrón de plata de altura 8mm en el seno del campo magnético. La zona de gradiente constante está directamente relacionada con la zona en donde se produce la máxima fuerza sobre la muestra. En la figura II.16 está representado el valor de la fuerza ejercida sobre la muestra en función de la dirección z , donde z representa la distancia del origen a z_g . El punto de máxima fuerza corresponde a $z_g = 4.8\text{cm}$. La muestra deberá situarse siempre de manera que su centro de gravedad se encuentre a una distancia de 4.8cm de la parte inferior plana de las piezas polares.

La variación de la inducción magnética B_y a lo largo de las direcciones x e y es despreciable en un intervalo de $\pm 4\text{mm}$ alrededor de las piezas polares.

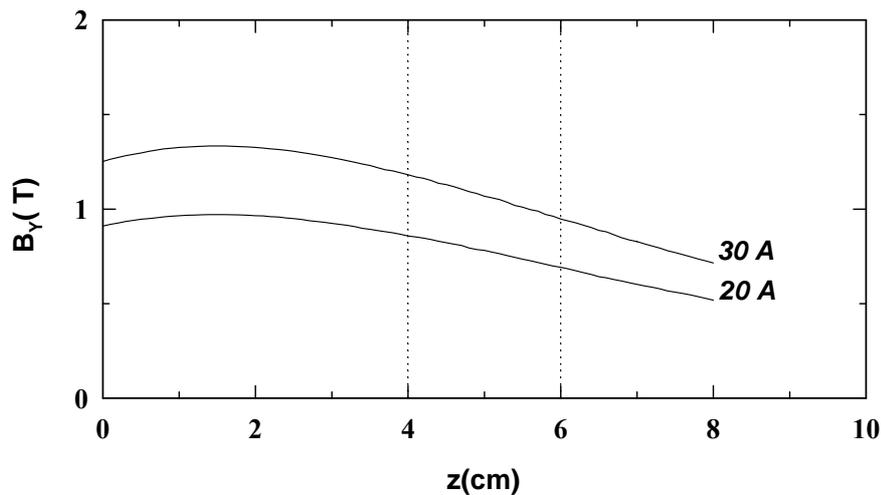


Figura II.14: Variación de B_y en función de la altura vertical z .

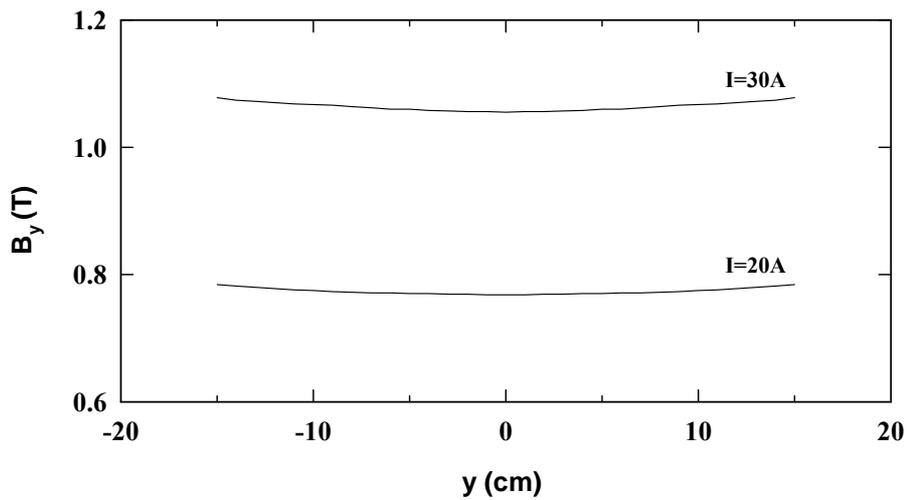


Figura II.15: Variación de B_y en función de y .

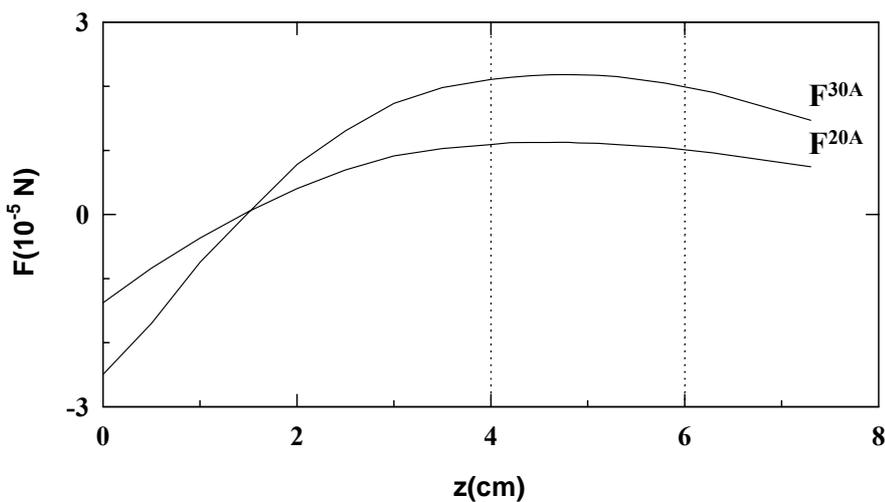


Figura II.16: Variación de la fuerza en función de z .

II.3.4 Cálculo del valor del gradiente de campo constante

Se utilizó una sustancia patrón de decano ($C_{10}H_{22}$) introducida en una cápsula de vidrio. La muestra se posicionó y se procedió a medir el valor de la fuerza ejercida sobre la muestra a dos intensidades: 20 y 30 A. La susceptibilidad del decano está perfectamente determinada y es igual a

$1.058 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Las medidas se realizaron en vacío y se sustrajo la contribución de la cápsula según la expresión II.11. El valor del gradiente de campo, $\frac{\delta B_y^2}{\delta z}$, se obtiene a partir de la ecuación II.13 para cada una de las intensidades. Se obtuvieron valores de $13.26 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$ y $25.23 \text{ T}^2 \text{ m}^{-1}$ para las intensidades de 20 y 30 A respectivamente.

II.3.5 Velocidad de aplicación del campo magnético

Una aplicación demasiado rápida de la intensidad de corriente a las bobinas del electroimán, produce corrientes parásitas que dan lugar a campos magnéticos no uniformes en el tiempo^[23]. Según la referencia^[22], la intensidad debe alcanzarse a una velocidad inferior a 10 A/min .

II.3.6 Corrección debida a las impurezas ferromagnéticas

La presencia de impurezas de comportamiento ferromagnético, aun en concentraciones pequeñas, altera drásticamente los resultados experimentales, debido a que su respuesta es aproximadamente entre ocho y diez órdenes de magnitud mayor que la debida al diamagnetismo molecular. Las impurezas ferromagnéticas pueden aparecer en la muestra o portamuestras por muy diversas causas entre las que se encuentran, la contaminación por polvo ambiente o residuos de metales en contacto con la muestra durante el procesado. Honda^[22] y Owen^[22] estudiaron el problema para el caso de una contaminación pequeña y suponiendo que todas las impurezas han alcanzado su límite de saturación magnética. El valor real de la susceptibilidad de la sustancia viene dado por:

$$\chi_m^\infty = \chi_m^B - v \frac{1}{B} \quad \text{II.14}$$

En donde v es función de la imanación específica de saturación y de la cantidad de impureza presente. Vogt^[22], por su parte, estableció que dicha

aproximación sólo era válida para el método de Faraday, planteando serias dudas sobre su aplicabilidad en otras técnicas.

En la práctica, el empleo de un electroimán permite generar diferentes valores de inducción magnética. La representación de la dependencia de la susceptibilidad magnética con el inverso de la inducción magnética da lugar a una regresión lineal donde v es la pendiente y χ_m^∞ la extrapolación del valor de χ_m a campo infinito (expresión II.14). Las medidas se realizaron repetidas veces a dos campos correspondientes a intensidades de 20 y 30 A. De esta manera el valor de la susceptibilidad viene dado por:

$$\chi_m^\infty = \chi_m^{30A} - v \frac{1}{B_y^{30A}} \quad \text{II.15}$$

Siendo

$$v = \frac{\chi_m^{30A} - \chi_m^{20A}}{\frac{1}{B_y^{30A}} - \frac{1}{B_y^{20A}}} \quad \text{II.16}$$

Donde χ_m^{30A} y χ_m^{20A} son las susceptibilidades a 20 y 30 A respectivamente y B_y^{20A} y B_y^{30A} la inducción magnética a 20 y 30 A en el centro de gravedad de la muestra. Los valores de B_y^{20A} y B_y^{30A} son de 0.79T y 1.09T respectivamente según la figura II.14.

II.3.7 Cálculo de los errores de medida

En la estimación del error en los valores obtenidos de la susceptibilidad magnética hay que distinguir entre las medidas realizadas para el cálculo del valor absoluto de χ_m y las realizadas con el objeto de encontrar diferencias relativas entre distintos valores de χ_m .

En el cálculo del valor absoluto de la susceptibilidad magnética hay que tener en cuenta los errores cometidos por las desviaciones en la posición de la muestra, las limitaciones instrumentales en la pesada, el error en el cálculo del gradiente de campo constante y el error cometido en la toma de datos de la fuerza ejercida sobre la muestra. El error debido a ligeras variaciones en la posición de la muestra se estima tomando varias medidas, después de posicionar la muestra en cada una de ellas. Según la expresión II.13 el error absoluto en χ es función de:

$$\Delta\chi_m^{30A} = \chi_m^{30A} \left[\frac{\Delta F_{p+m}^{30A} + \Delta F_p^{30A}}{F_{p+m}^{30A} - F_p^{30A}} + \frac{\Delta m}{m} + \left(\frac{\Delta \left(\frac{\delta B_y^2}{\delta z} \right)}{\frac{\delta B_y^2}{\delta z}} \right)_{30A} \right] \quad \text{II.17}$$

Esta expresión es válida para cada intensidad aplicada. F_{p+m}^{30A} es la fuerza ejercida sobre el conjunto portamuestras + muestra y ΔF_{p+m}^{30A} es el error experimental hallado, F_p^{30A} es la fuerza ejercida sobre el portamuestras y ΔF_p^{30A} el error experimental correspondiente; m es la masa de la muestra y Δm el error en la pesada. $\Delta \left(\frac{\delta B_y^2}{\delta z} \right)$ es el error cometido en el cálculo de la constante de gradiente de campo.

Los errores en F_{p+m}^{30A} y F_p^{30A} incluyen los cometidos por pequeños desplazamientos ($\pm 0.5\text{mm}$) de la posición del sistema de estudio. Los errores estimados son los siguientes:

$$\Delta F_{p+m}^{30A} < 10^{-8} \text{ N}$$

$$\Delta F_p^{30A} < 10^{-8} \text{ N}$$

$$\Delta \left(\frac{\delta B_y^2}{\delta z} \right)_{30A} = 0.01 \text{ T}^2/\text{m}$$

$$\Delta m < 2 \times 10^{-5} \text{ g}$$

F_{p+m}^{30A} y F_p^{30A} son del orden de 10^{-5} N y $m \sim 100$ mg (dependiendo de la densidad de la muestra). El error en el cálculo de χ_m^{20A} se estima de la misma manera. El valor de interés es $\Delta\chi_m^\infty$. A partir de la expresión II.15, el error cometido en la extrapolación de χ_m^∞ viene dado por:

$$\Delta\chi_m^\infty = \Delta\chi_{\max} \sqrt{\frac{2}{2 \left[\left(\frac{1}{B_y^{30A}} \right)^2 + \left(\frac{1}{B_y^{20A}} \right)^2 \right] - \left[\frac{1}{B_y^{30A}} + \frac{1}{B_y^{20A}} \right]^2}} \quad \text{II.18}$$

Donde $\Delta\chi_{\max}$ es el mayor de los errores entre $\Delta\chi_m^{30A}$ y $\Delta\chi_m^{20A}$. El error $\Delta\chi_m^\infty$ así calculado es siempre menor del 1%. Este error es importante cuando se han de comparar valores de susceptibilidad en series homólogas o respecto a los valores predichos teóricamente.

Las medidas realizadas en función de la temperatura o del tiempo tienen como fin prioritario medir la variaciones relativas de susceptibilidad. No se tiene por tanto en cuenta los errores cometidos en la pesada de la muestra, en la determinación de la posición respecto a piezas polares o en el cálculo del valor del gradiente de campo pues se mantienen constantes a lo largo de una serie de medidas. Así el llamado error relativo vendrá sólo dado por:

$$\Delta\chi_m^{30A} = \chi_m^{30A} \left[\frac{\Delta F_{p+m}^{30A} + \Delta F_p^{30A}}{F_{p+m}^{30A} - F_p^{30A}} \right] \quad \text{II.19}$$

En este caso el error estimado es siempre menor de 0.01%.

II.3.8 Correcciones debidas al gas circundante

Las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente se realizaron en vacío y en atmósfera de nitrógeno. Las medidas en función de la temperatura se llevaron a cabo sólo en atmósfera de nitrógeno con objeto de mejorar la conductividad térmica. Según la expresión II.12 la susceptibilidad se

ve afectada en presencia de nitrógeno por un factor $\frac{\chi_0}{\rho}$, siendo χ_0 la susceptibilidad magnética por unidad de volumen del nitrógeno y ρ la densidad de la muestra. χ_0 es igual a -5.38×10^{-9} (en condiciones normales) en unidades S.I. y dado que las densidades de las muestras son del orden de 1400 kg m^{-3} , esto supone un valor del término $\frac{\chi_0}{\rho}$ inferior a $0.4 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3$. Por consiguiente, los valores de susceptibilidad se ven afectados por la presencia de nitrógeno en un factor inferior al 0.05%, que es despreciable frente al error experimental considerado.

II.3.9 Influencia de la disposición y forma de la muestra

Con objeto de detectar la posible presencia de anisotropía magnética en los materiales estudiados es necesario variar la disposición de los elementos microestructurales que contienen con respecto al campo magnético.

En el caso de existir orientación uniaxial la anisotropía magnética está definida por la expresión 1.9 y su cálculo requiere el conocimiento de la susceptibilidad diamagnética con el eje de orientación en la dirección del campo magnético $\chi_{//}$ y perpendicular al mismo χ_{\perp} .

Por otra parte, la obtención de películas de polímero mediante compresión en el fundido origina una serie de corrientes de flujo en el plano de deformación que favorecen la aparición de estados de orientación planar. Así por ejemplo, en el caso de moléculas de gran rigidez de cadena como es el caso de los copoliésteres P(HB/HN) se ha comprobado que las moléculas tienden a mantenerse en planos paralelos al plano de la película, aunque su orientación dentro del plano sea aleatoria^[24].

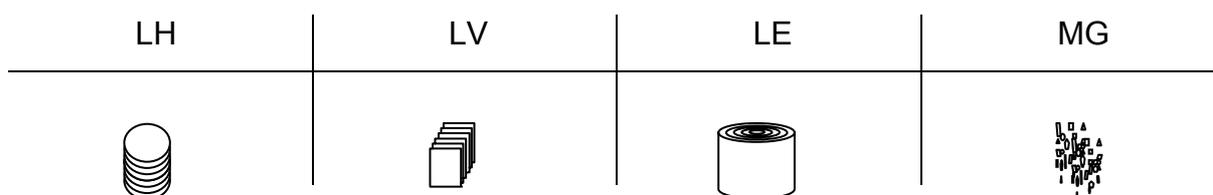
Sorprendentemente, es incluso posible encontrar anisotropía magnética en películas amorfas de un material semirígido como el PEKK 60/40. La comprobación de este fenómeno se realiza de forma simple suspendiendo de un hilo muy fino una película amorfa de forma rectangular de PEKK 60/40 en el seno del campo magnético. El hilo posee una constante de torsión que

consideramos despreciable. El resultado es que la muestra, independientemente de su posición inicial, y una vez conectado el campo magnético, gira para situar el plano de la película de manera paralela a la dirección de las líneas de fuerza. Esto demuestra la existencia de una fuerte anisotropía magnética que debería estar relacionada con los elementos de las cadenas moleculares que presentan mayor anisotropía y que, en nuestro caso, son los anillos bencénicos. La disposición adoptada con respecto al campo magnético implicaría que hay una mayor proporción de anillos aromáticos con sus planos paralelos al plano de la película.

Para comprobar el efecto de esta posible forma de orientación molecular, se han realizado diversas medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura utilizando distintas disposiciones de las muestras de PEKK 60/40 con respecto al campo magnético (capítulo III.1).

El esquema II.1 ilustra las distintas disposiciones adoptadas:

1. Láminas circulares apiladas horizontalmente (LH) hasta formar un cilindro de 8 mm de altura.
2. Láminas rectangulares apiladas verticalmente (LV) de 8 mm de longitud y de anchura variable hasta llenar el contenido de un recipiente cilíndrico de 4 mm de diámetro.
3. Lámina en espiral (LE) con las siguientes dimensiones: 8 mm de anchura y unas 12 cm de longitud; después enrollada en forma de un cilindro de 8 mm de altura y 4 mm de diámetro.
4. Material granular (MG) cortado en pequeños trozos en disposición aleatoria para simular un estado isotrópico.



Esquema II.1: Distintas formas de preparación de las muestras del poliéster PEKK 60/40.

Bibliografía

- [1] R. P. Daubeny, C. W. Bunn, Proc. R. Soc. London **A:226**, 531 (1954)
- [2] D. R. Rueda, F. Ania, A. Richardson, I. M. Ward, F. J. Baltá Calleja, Polymer Comm. **24**, 285 (1983)
- [3] P. C. Dawson, D. J. Blundell, Polymer **21**, 577 (1980)
- [4] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson, Polymer **33**, 2483 (1992)
- [5] S. Tan, T. Wang, A. Su, X. Zhao, E. Zhou, Polymer **39**, 747 (1998)
- [6] D. Dainelli, L. L. Chapoy, Macromolecules **26**, 385 (1993)
- [7] A. Flores, F. Ania, F. J. Baltá Calleja, I. M. Ward, Polymer **34**, 2915 (1993)
- [8] S. Fakirov, E. W. Fisher, G. F. Schmidt, Makromol. Chem. **176**, 2459 (1975)
- [9] M. Kakudo, N. Kasai, "X-Ray Diffraction by Polymers", Kodansha Ltd. and Elsevier Publishing Company (1972)
- [10] J. J. Hermans, P. H. Vermaas, D. A. Weidinger, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **65**, 427 (1946)
- [11] R. S. Stein, J. Polym. Sci. **31**, 327 (1958)
- [12] R. S. Stein, J. Polym. Sci. **50**, 339 (1961)
- [13] Z. W. Wilchinsky, J. Appl. Polym. Sci. **7**, 923 (1963)
- [14] J. L. White, J. E. Spruiell, Polym. Sci. **21**, 859 (1981)
- [15] J. L. White, J. E. Spruiell, Polym. Sci. **23**, 247 (1983)
- [16] R. Hosemann, S. N. Bagchi, "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North Holland, Amsterdam (1962)
- [17] F. J. Baltá Calleja, C. G. Vonk, "X-ray Scattering of Synthetic Polymers", Elsevier Science Publisher B. V. (1989)
- [18] H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", Wiley, New York (1974)
- [19] P. W. Selwood, "Magnetochemistry", International Science, New York (1956)
- [20] S. Velayos, "Introducción al magnetismo", Universidad Complutense de Madrid (1984)
- [21] R. D. Heyding, J. B. Taylor, M. L. Hair, Rev. Sci. Instr. **32**, 161 (1961)

- [22] F. Ania, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1984)
- [23] B. Regaya, Tesis Doctoral, Universidad de Burdeos (1971)
- [24] A. Flores, F. Ania, F. J. Baltá-Calleja, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **34**, 2019 (1996)

III. Resultados y discusión

III.1 Fenómenos de reorientación molecular

III.1.1 Introducción

Durante el procesado de un material polimérico pueden tener lugar una serie de fenómenos de orientación, que debido a la naturaleza semicristalina de dicho material, pueden afectar tanto a la fase cristalina como a la denominada fase amorfa o desordenada. El modelo más conocido de orientación cristalina es el modelo descrito por Peterlin^[1].

En la fase amorfa el grado de orientación no alcanza los mismos valores de la componente cristalina, pero localmente también puede llegar a observarse cierta orientación de cadenas moleculares en su conjunto, o de segmentos moleculares que forman parte de ellas. Dado que los materiales poliméricos están constituidos en su mayor parte por regiones no cristalinas, es obvio que el estado de orden molecular de dichas regiones debe influir enormemente en propiedades fundamentales tales como la tenacidad, el módulo elástico o la difusión de gases y aditivos. Resulta por ello importante encontrar métodos y técnicas que puedan aportar información sobre la orientación del estado amorfo.

La orientación cristalina se determina tradicionalmente mediante difracción de rayos X. Para la fase amorfa se ha utilizado el estudio de la birrefringencia^[2], la espectroscopía infrarroja^[3], la resonancia magnética nuclear^[2] o la fluorescencia intrínseca polarizada^[4].

La medida de la anisotropía mediante susceptibilidad magnética puede llegar a detectar la orientación preferente de grupos moleculares con fuerte anisotropía, tales como anillos aromáticos. Así en el presente capítulo se tratará de demostrar que en la muestra de PEKK 60/40 las diferencias del valor de la susceptibilidad según la disposición de las muestras con respecto al campo magnético, descritas en la parte experimental (II.3.9), pueden ser convenientemente explicadas por medio de un sencillo modelo de orientación

preferente de los anillos bencénicos en el plano de deformación que constituye la lámina de material prensado.

III.1.2 Resultados

Medidas preliminares de la susceptibilidad diamagnética en función de la temperatura en muestras amorfas del copoliéster PEKK 60/40, pusieron de manifiesto que el valor absoluto de la susceptibilidad experimenta un progresivo aumento, en lugar de la esperada bajada que normalmente se observa en otros copoliésteres tales como el PET y el PEEK. En principio dado que las muestras iniciales de PEKK 60/40 son efectivamente amorfas, como lo demuestran los correspondientes diagramas de difracción de rayos X, podría suponerse que se encuentran en un estado isotrópico. Si esto fuera cierto, el valor inicial de la susceptibilidad diamagnética tendría que ser un valor constante y el orden introducido en un posterior proceso de cristalización, se debería ver reflejado en una disminución del valor absoluto de la susceptibilidad. Sin embargo lo que se observa es que el valor experimental de χ_m es muy inferior al valor calculado por métodos semiempíricos para el material isotrópico. Además, se encuentra que todas las muestras estudiadas presentan distintos valores de susceptibilidad. Todo ello demuestra que el material no puede ser perfectamente isotrópico, sino que debe presentar algún tipo de ordenación local.

Para tratar de obtener más información sobre el sistema se realizaron diversas medidas de la susceptibilidad magnética modificando la disposición de las muestras con respecto al campo magnético externo (parte experimental (II.3.9)).

Queremos hacer notar que en la presente Tesis todos los valores de χ_m deben ser considerados como negativos, por ser diamagnéticos, aunque a veces se discutan sólo los valores absolutos.

III.1.2.1 Láminas apiladas horizontalmente (LH)

En primer lugar, con una muestra dispuesta en la forma LH, se realizó un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 380°C (círculos blancos en la figura III.1.1), 70°C por encima de la temperatura de fusión, seguido de otro ciclo de enfriamiento hasta temperatura ambiente (círculos negros en la misma figura). Para garantizar el equilibrio térmico, todos los datos experimentales están obtenidos después de transcurridos cinco minutos a cada temperatura. Se observa que durante el calentamiento, el valor absoluto de χ_m aumenta con la temperatura de manera débil hasta aproximadamente 230°C. A esta temperatura χ_m desciende ligeramente hasta que de nuevo comienza a aumentar en las cercanías del punto de fusión ($T_m = 310^\circ\text{C}$). Por encima de T_m la subida de χ_m es muy acusada. Durante el posterior enfriamiento χ_m disminuye levemente hasta la temperatura ambiente. El valor de χ_m alcanzado a dicha temperatura es muy superior al valor inicial.

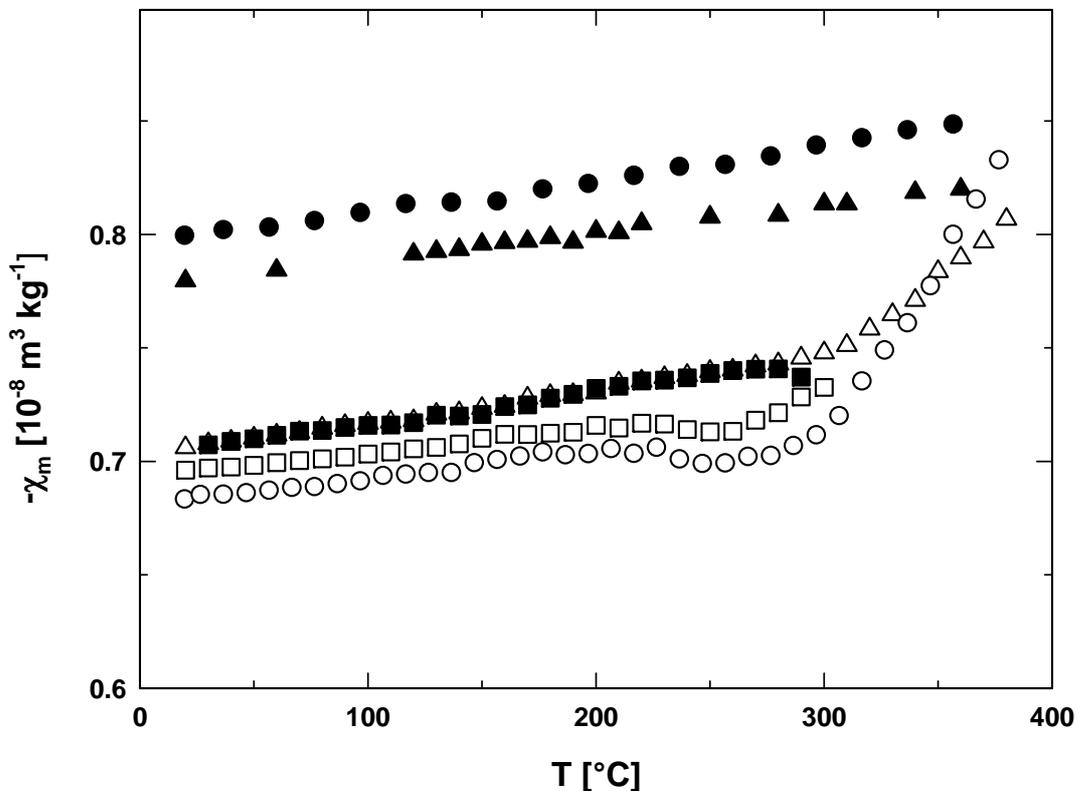


Figura III.1.1: Variación de la susceptibilidad diamagnética de PEKK 60/40 inicialmente amorfo en función de la temperatura: símbolos vacíos corresponden a ciclos de calentamiento, mientras que los símbolos negros representan ciclos de enfriamiento. Forma LH.

Se hizo un segundo ciclo de calentamiento con una muestra distinta, pero siempre con la misma disposición, hasta una temperatura de 300°C (cuadrados blancos) seguido de un ciclo de enfriamiento hasta la temperatura ambiente (cuadrados negros). Los resultados indican que, aunque se inicia con un valor ligeramente distinto, el comportamiento de χ_m es similar (curva paralela) al descrito anteriormente. El descenso desde 300°C es igualmente lineal. En este caso la diferencia entre el valor inicial y final de χ_m , a temperatura ambiente, es muy pequeña. A continuación y con esta misma muestra se repitió el ciclo de calentamiento hasta 380°C (triángulos blancos) seguido de otro de enfriamiento hasta la temperatura ambiente (triángulos negros). El comportamiento de χ_m se diferencia del observado en el primer ciclo de la primera muestra en que no existe un mínimo en la subida y para cada temperatura la separación entre los valores de calentamiento y enfriamiento es claramente menor.

Para poner de manifiesto la influencia del tiempo se midió la susceptibilidad diamagnética desde 250°C hasta 320°C, dejando la muestra en cada temperatura el tiempo necesario para que alcanzase la estabilidad. Los datos están reflejados en la figura III.1.2 y vienen representados con círculos blancos y negros alternativamente en intervalos de 10 grados. Para las dos temperaturas más bajas, 250°C y 260°C, la susceptibilidad es constante en función del tiempo de permanencia. Entre 270°C y 320°C la susceptibilidad aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo que es característico de cada temperatura.

En la figura III.1.3 se observa la variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de permanencia a las temperaturas de 320°C y 335°C, habiendo en ambos casos subido rápidamente desde temperatura ambiente. Para cada temperatura la susceptibilidad aumenta hasta un valor de saturación que se alcanza después de una permanencia muy larga a dichas temperaturas.

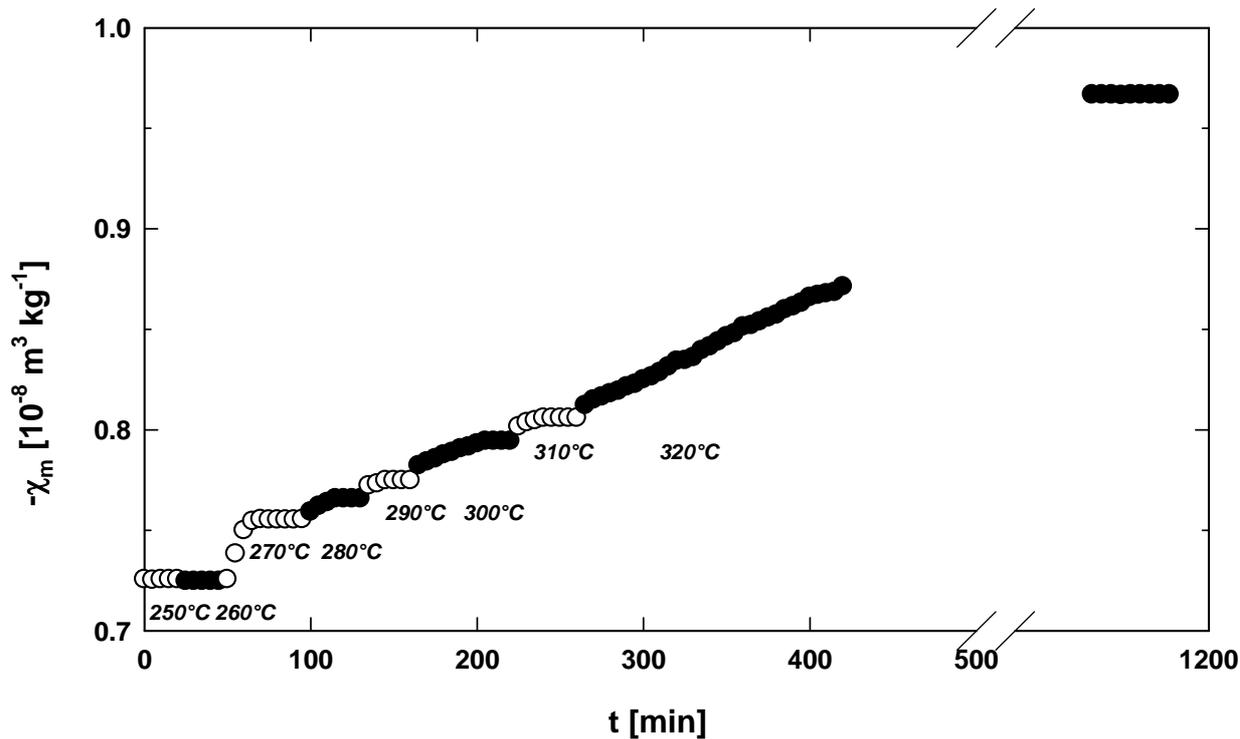


Figura III.1.2: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función de la temperatura y del tiempo de permanencia en cada temperatura. Forma LH.

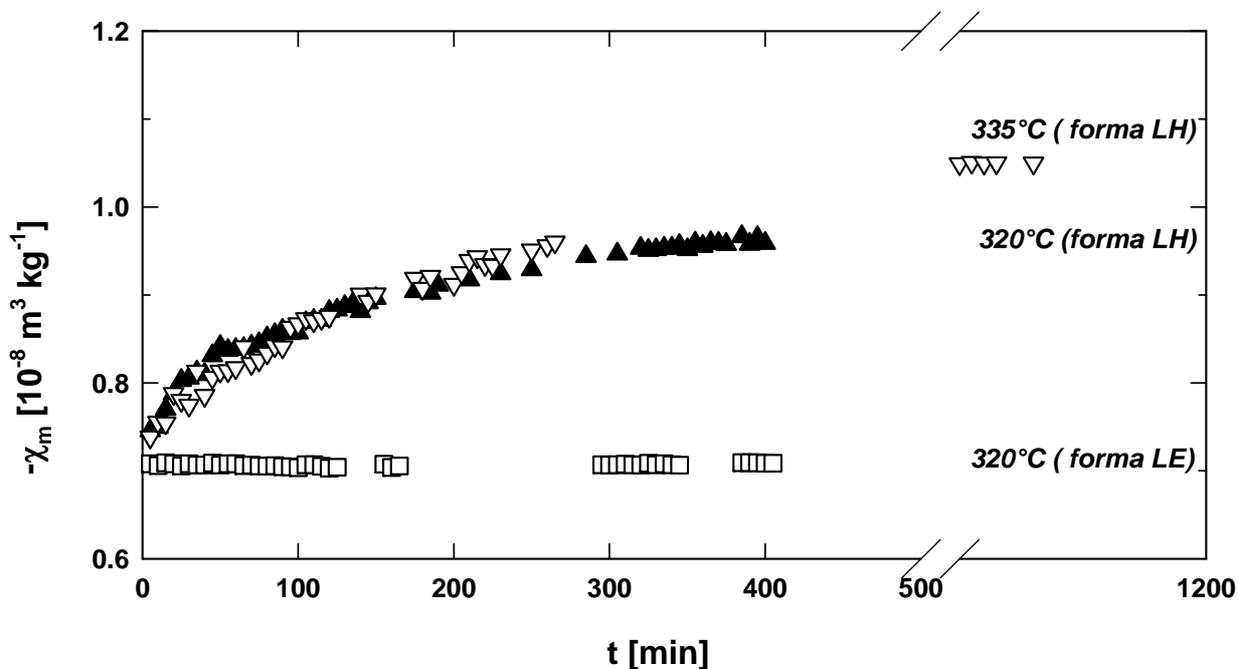


Figura III.1.3: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de permanencia a dos temperaturas determinadas (Forma LH). Como comparación se incluye la variación temporal de una muestra LE a una de las dos temperaturas anteriores.

III.1.2.2 Láminas apiladas verticalmente (LV)

Para determinar el comportamiento de la muestra dispuesta en la forma LV se realizaron experimentos con la dirección del campo magnético, perpendicular y paralelo respectivamente a las láminas que forman la muestra. En ambos casos se efectuó un ciclo de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 380°C (figura III.1.4). Los círculos blancos corresponden a los datos recogidos cuando las láminas están paralelas a la dirección del campo magnético. Los resultados indican una subida continua del valor absoluto de χ_m hasta los 380°C, interrumpida por la superposición de un pequeño máximo en el intervalo de temperaturas comprendido entre 140°C y 240°C. Los círculos negros corresponden al caso en el que el campo magnético es perpendicular. Se observa el mismo proceso que en el caso anterior (una subida continua), pero con la diferencia de que el proceso está interrumpido por un pequeño mínimo.

En la figura III.1.4 también se recogen los datos correspondientes a un ciclo de calentamiento (triángulos) de una muestra isotrópica dispuesta en la forma MG. Los datos iniciales adoptan valores intermedios de χ_m con respecto a los dos casos anteriores seguidos por un mínimo mucho más pronunciado.

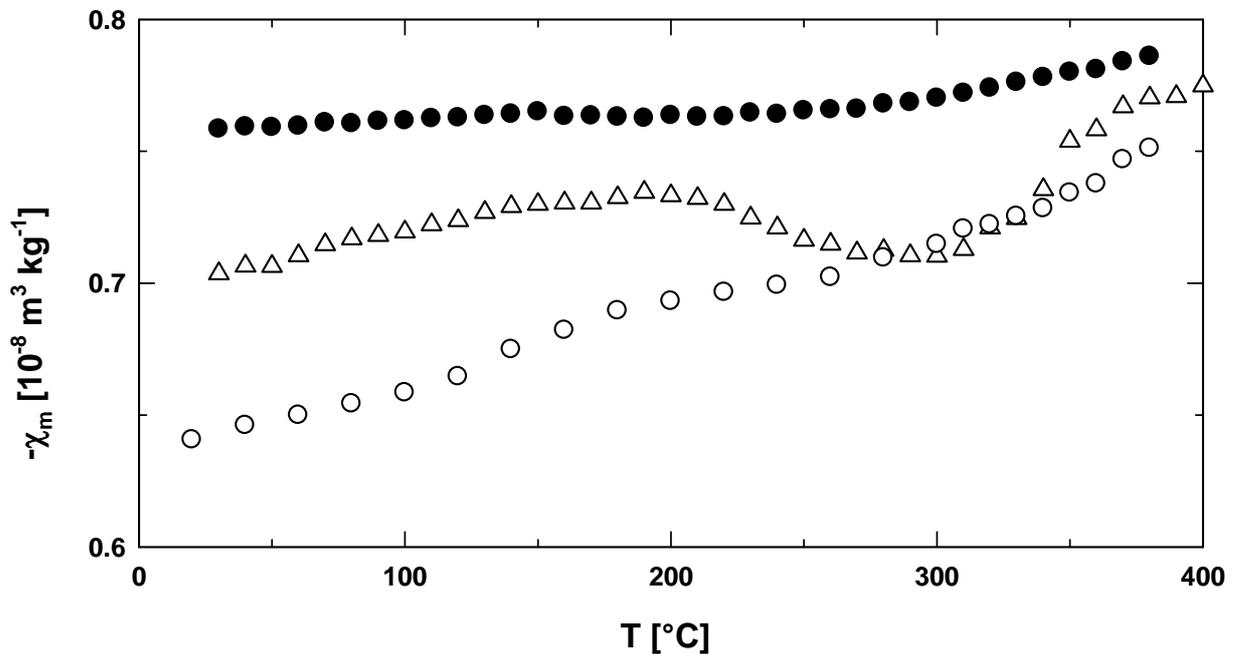


Figura III.1.4: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función de la temperatura para una muestra LV. Círculos blancos: láminas paralelas a la dirección del campo magnético; Círculos negros: posición perpendicular de las láminas. Como comparación se ha incluido una muestra en la disposición isotrópica MG (triángulos).

III.1.2.3 Láminas en espiral (LE)

Por último se dispuso una muestra en la forma LE y se hicieron dos ciclos de calentamiento: uno desde temperatura ambiente hasta 380°C (círculos blancos) y otro desde la temperatura ambiente hasta 300°C (triángulos blancos)(figura III.1.5). Ambos fueron seguidos por sus respectivos ciclos de enfriamiento (mismos símbolos en negro) hasta valores a temperatura ambiente. En el primer ciclo de calentamiento el valor absoluto de la susceptibilidad experimenta un pequeño aumento desde temperatura ambiente hasta 100°C, seguido de una disminución hasta una temperatura de 280°C. En este punto se observa una fuerte subida en un corto intervalo de temperatura, seguida de una subida moderada. Para el correspondiente ciclo de enfriamiento, la susceptibilidad χ_m aumenta desde 380°C hasta 280°C, y después permanece constante hasta temperatura ambiente. Este valor

constante es superior al valor inicial. En el segundo ciclo de calentamiento (hasta 300°C) se sigue un camino paralelo al primer ciclo, aunque la susceptibilidad inicial es mayor. El ciclo de enfriamiento es también similar al primero con la diferencia que el valor final a temperatura ambiente es prácticamente el mismo que el inicial.

Se realizó también un estudio de la variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de permanencia a la temperatura de 320°C. Los datos experimentales están en la figura III.1.3 (cuadrados blancos). Se observa que en este caso χ_m no experimenta ningún cambio en función del tiempo de permanencia a dicha temperatura.

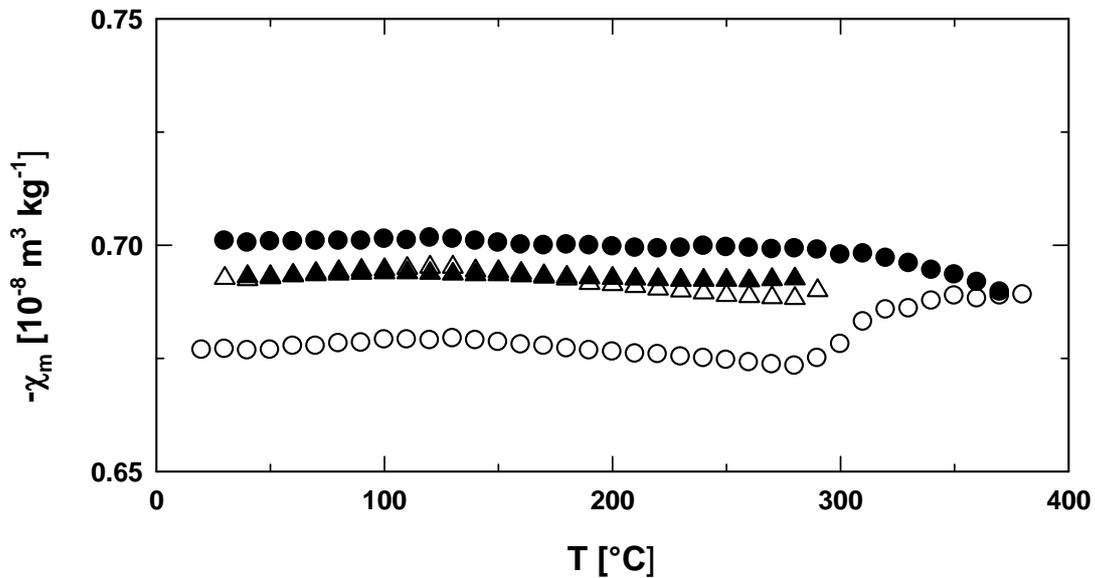


Figura III.1.5: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función de la temperatura. Los símbolos abiertos corresponden a ciclos de calentamiento mientras que los símbolos negros representan datos de ciclos de enfriamiento. Forma LE.

III.1.2.4 Resumen de los resultados

De los experimentos descritos se deduce que para el primer ciclo de calentamiento, existen tres tramos característicos:

1. Un primer tramo, hasta la temperatura de transición vítrea T_g del material, donde el valor absoluto de la susceptibilidad diamagnética sufre una subida con una velocidad que depende de la forma de la muestra.
2. Un segundo tramo situado entre T_g y el intervalo de fusión T_m , en donde varios fenómenos físicos contrapuestos dan lugar a un mínimo o un máximo, cuya magnitud es del orden de la variación de la susceptibilidad en el primer tramo. Este tramo desaparece para muestras con ciclos de temperatura previos.
3. El último tramo por encima de T_m presenta un aumento en el valor absoluto de la susceptibilidad diamagnética.

Durante el ciclo de enfriamiento se observa un tramo único en donde disminuye el valor absoluto de la susceptibilidad diamagnética.

Para todas las muestras, los valores iniciales de susceptibilidad absoluta difieren claramente más allá del error experimental, incluso para la misma disposición experimental.

La variación de la susceptibilidad diamagnética depende también del tiempo de permanencia a cada temperatura.

III.1.3 Análisis y discusión

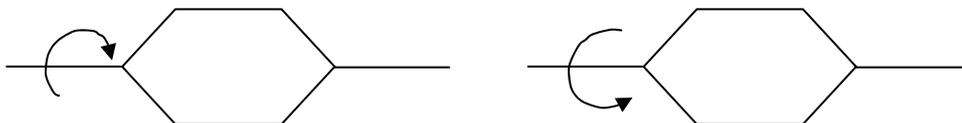
Partimos de la hipótesis que las muestras iniciales de PEKK 60/40, obtenidas por compresión desde el fundido, presentan una cierta orientación preferente de los planos que contienen a los anillos bencénicos con relación al plano de la película. Dicha orientación no parece ser homogénea, dada la notable diferencia entre los datos del valor absoluto de la susceptibilidad diamagnética a temperatura ambiente en muestras en forma LV, poniendo las láminas paralelas o perpendiculares al campo magnético. Igualmente, en muestras en forma LH, se comprueba que dejando una muestra un tiempo determinado a 320°C , ésta alcanza un valor absoluto máximo de $0.967 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$ (figura III.1.2). Este valor corresponde a una situación en la que los planos de anillos aromáticos deben estar preferentemente dispuestos de manera perpendicular al campo magnético. Si a continuación se coloca la

misma muestra de manera que los anillos bencénicos estén paralelos al campo magnético, el resultado es efectivamente una susceptibilidad mínima de $0.6294 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Entre estas dos posiciones extremas existen múltiples disposiciones intermedias que pueden adoptar los anillos con relación a la dirección del campo magnético.

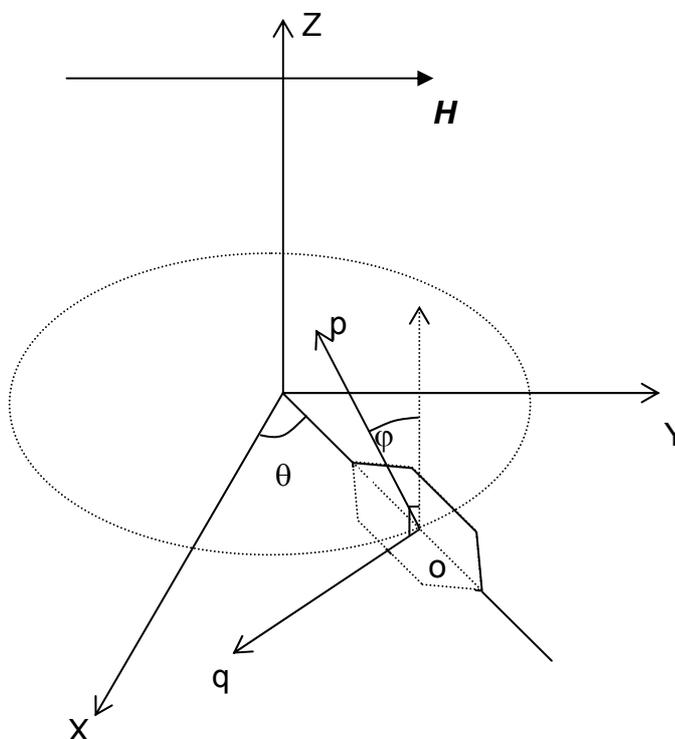
III.1.3.1 Modelo estructural

Es sabido que para el tipo de materiales estudiados, los anillos aromáticos tienen la posibilidad de rotar sobre los enlaces sencillos en ambos sentidos (esquema III.1.1)^[5]. Estudios de dinámica molecular efectuados mediante resonancia magnética nuclear (NMR) en copoliésteres P(HB/HN) demuestran que a temperatura ambiente los segmentos asociados a anillos bencénicos tienen la posibilidad de rotar libremente e incluso, a temperaturas superiores a T_g , pueden llegar a rotar los voluminosos grupos naftalénicos^[5].

Supongamos que un anillo está en el plano XY, de un sistema de referencia XYZ, formando un ángulo $\theta \left(0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \right)$ con respecto al eje X. El campo magnético se sitúa según el eje Y. La susceptibilidad correspondiente al anillo en esta posición es mínima en valor absoluto y corresponde a $\chi_{//}$. Con el método semiteórico de Haberditzl^[6] se calcula la susceptibilidad diamagnética correspondiente al monómero de PEKK 60/40, suponiendo que todos los anillos bencénicos fuesen paralelos a la dirección del campo magnético. Los segmentos no aromáticos de la cadena molecular se considera que tienen una contribución isotrópica al diamagnetismo. El valor así calculado es $\chi_m^{\text{cal}} = 0.462 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. En nuestro caso el valor absoluto mínimo experimental de la susceptibilidad ($0.6294 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) está muy por encima de este valor calculado. Cabe pues pensar que los anillos estén adoptando una cierta inclinación promedio con respecto al plano XY definida mediante el ángulo φ , $\left(0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2} \right)$ (esquema III.1.2). Este ángulo describe la disposición promedio de los anillos en función de la temperatura y del tiempo.



Esquema III.1.1: Representación de las dos posibilidades que permiten rotar a un anillo bencénico en una cadena molecular de PEKK 60/40.



Esquema III.1.2: Ángulos que definen la posición de un anillo bencénico en torno a su posición preferente en un plano. El vector \vec{op} es perpendicular al plano del anillo mientras que el vector \vec{oq} está contenido en el plano XY.

Según esto, el valor mínimo calculado mediante el método de Haberditzl^[6], que corresponde al caso $\varphi = 0$ y θ variable, es $\chi_m^{cal}(//) = 0.462 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$,

idéntico al valor anterior. Para $\varphi = \frac{\pi}{2}$ y $\theta = 0$, es decir con los anillos perpendiculares a la dirección del campo magnético, se obtiene el valor máximo: $\chi_m^{\text{cal}}(\perp) = 1.2113 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. Por último, para la muestra isotrópica χ_m resulta ser igual a $0.7117 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$.

A partir de la hipótesis propuesta, es decir: cambios en la temperatura y/o tiempo del sistema originan movimientos de rotación de los anillos bencénicos hasta alcanzar una nueva situación de equilibrio, vamos a desarrollar en el Apéndice 1 las expresiones que permiten calcular la susceptibilidad teórica de las distintas formas investigadas.

III.1.3.2 Análisis de los datos experimentales

III.1.3.2.i Reorientación en función de la temperatura

Una vez calculadas las distintas expresiones de la susceptibilidad (ver Apéndice 1) podemos demostrar que todas ellas pueden reducirse a una única ecuación que se puede escribir de forma simplificada según:

$$\chi = A + B \text{sen}^2(\omega t + \varphi_0) \quad \text{III.1.1}$$

en donde $\varphi = (\omega t + \varphi_0)$ y B, si bien depende de θ , se considera como constante. Esto se debe a que el único movimiento permitido en el estado sólido para cada anillo es el de rotación alrededor de los enlaces sencillos que le unen a la cadena molecular. Este movimiento no altera el valor del ángulo θ . Esto no podría aplicarse si hubiera movimientos de cadenas moleculares en su conjunto. La variable ω es una velocidad angular que describe el lento movimiento promedio de los planos, que contienen a los anillos aromáticos, entre las distintas posiciones de equilibrio y cuya variación, en función de la temperatura o del tiempo, está asociada a los cambios en la susceptibilidad.

Por otra parte, dado que la temperatura es una función lineal del tiempo en nuestros experimentos, podemos escribir de la siguiente manera:

$$T = kt$$

III.1.2

donde k es la velocidad de calentamiento o enfriamiento ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$). Pudiendo pues la variable temperatura expresarse como una variación temporal.

Hemos considerado dos intervalos de temperatura diferenciados para analizar los datos. El primer intervalo, denominado zona 1, sólo incluye temperaturas $T < 280^\circ\text{C}$, es decir muy inferiores a la temperatura de fusión del material ($T_m = 315^\circ\text{C}$). La zona 2, por el contrario, se extiende a temperaturas, $T > 280^\circ\text{C}$, próximas o superiores a la fusión.

El modelo propuesto sólo sería aplicable, de forma rigurosa, a la zona 1 en donde suponemos que los únicos movimientos moleculares permitidos son los de rotación de los segmentos de cadena que contienen anillos aromáticos y que dan lugar a la reorientación de los mismos.

Sin embargo, dada la elevada viscosidad del fundido en el material estudiado, no son de esperar grandes movimientos de reorganización molecular aún a temperaturas muy por encima de T_m . Así pues, se ha aplicado la misma ecuación de forma tentativa para describir los fenómenos de reorientación de la zona 2, utilizando un valor distinto para la velocidad de orientación ω .

a) Muestras en forma LH

En el caso de láminas apiladas horizontalmente, las constantes A y B de la ecuación III.1.1 están definidas por identificación de términos con la ecuación 1.2 del Apéndice de la siguiente manera:

$$\begin{cases} A = \chi_{//} \\ B = (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \cos^2 \theta \end{cases} \quad \text{III.1.3}$$

Siendo $\chi_{//}$ y χ_{\perp} los valores experimentales absolutos, mínimo y máximo de cada muestra investigada.

Ajustando la ecuación III.1.1 a los datos experimentales de la figura III.1.1 podemos calcular los parámetros que intervienen y que están recogidos en la tabla III.1.1: a) para ciclos de calentamiento y b) ciclos de enfriamiento. El

acuerdo es aceptable salvo en un tramo que empieza a la temperatura de transición vítrea en muestras sin ciclos de temperatura previos y que se pueden atribuir a efectos de precrystalización, (en este caso las cadenas moleculares se reordenarían haciendo que el ángulo θ sufra pequeñas variaciones que pueden perturbar la orientación inicial de los anillos). Empleamos el término precrystalización puesto que el PEKK 60/40 cristaliza a temperaturas muy superiores a la T_g [7] (ver capítulo III.2).

Las figuras (III.1.6a y III.1.6b) representan el ajuste de los referidos datos experimentales.

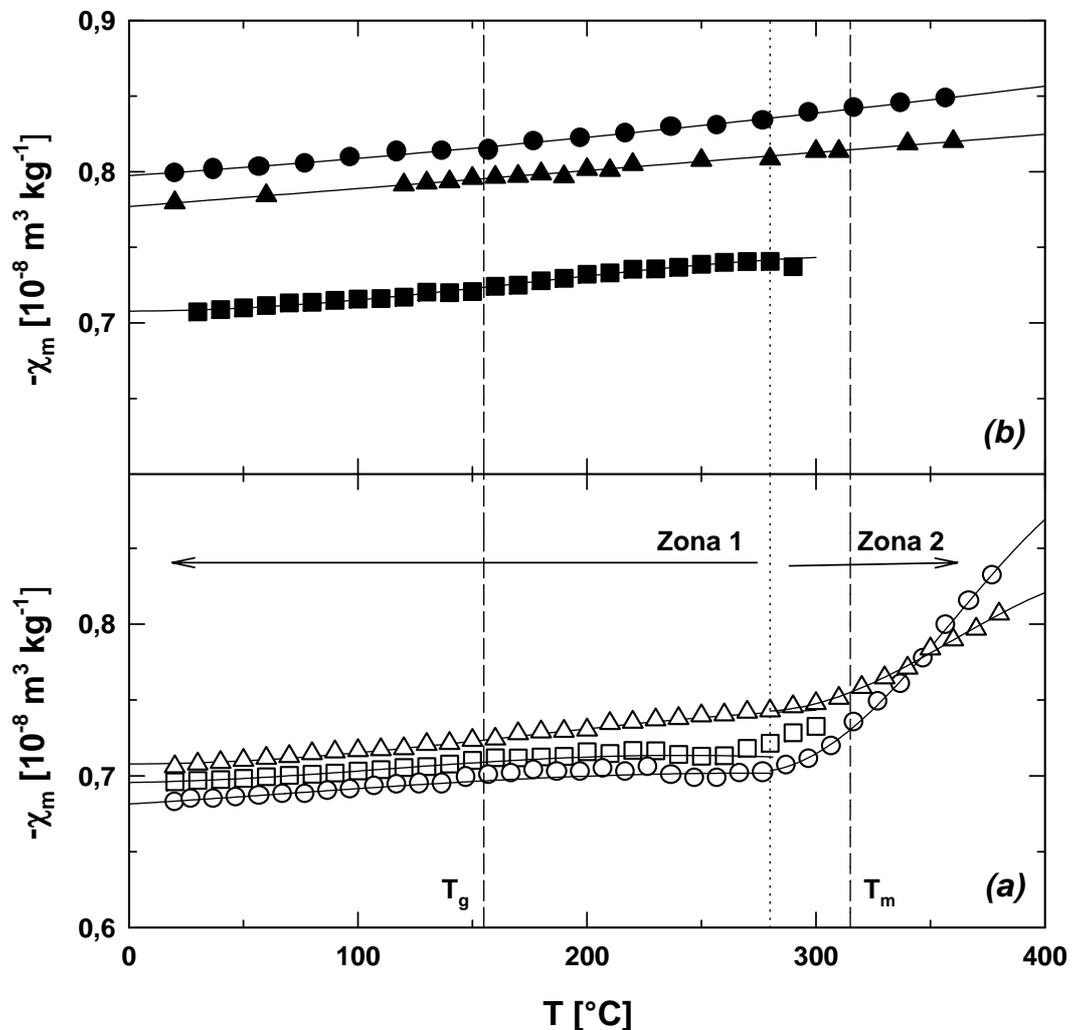


Figura III.1.6: Muestras LH: (a) Ajuste de los ciclos de calentamiento y (b) de los ciclos de enfriamiento de la figura III.1.1 con la ecuación III.1.1.

Para los ciclos de calentamiento son de destacar los pequeños valores de ω en la zona 1 (temperaturas claramente por debajo de T_m). Ello significa que el material experimenta en esta zona una transformación muy lenta en función ya sea de la temperatura o del tiempo. Se obtienen valores promedio para el movimiento de los anillos aromáticos en torno a 3×10^{-3} grados/ $^{\circ}\text{C}$; lo cual equivale a 5×10^{-5} grados/s.

Aplicando formalmente el mismo modelo a la zona 2, se encuentra que las velocidades angulares promedio resultan ser tres veces más rápidas que las anteriores, lo cual sería coherente con un estado de mayor movilidad a temperaturas más altas.

Muestra LH		Muestra 1 (Círculos blancos)	Muestra 2 (Cuadrados blancos)	Muestra 2 (2° ciclo) (Triángulos blancos)
$A = -\chi_{//} (10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1})$	1)	0.674	0.687	0.701
	2)	0.702	-	0.743
$B = \Delta\chi \cos^2 \theta$ $(10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1})$	1)	0.027	0.037	0.056
	2)	0.203	-	0.092
ω (grados/ $^{\circ}\text{C}$)	1)	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$
	2)	$8.8 \cdot 10^{-3}$	-	$9.0 \cdot 10^{-3}$
φ_0 (grados)	1)	9.9	9.9	9.7
	2)	38.4	-	38.3

Tabla III.1.1a: Ciclos de calentamiento: 1) Parámetros correspondientes a la zona 1 ($T < 280^{\circ}\text{C}$) 2) Parámetros correspondientes a la zona 2 ($T > 280^{\circ}\text{C}$).

La anisotropía magnética inicial dividida por el factor $\cos^2 \theta$ es proporcional al parámetro B. Dado que el ángulo θ , al menos en la zona 1, suponemos que puede adoptar cualquier valor, el valor promedio de $\cos^2 \theta = \frac{1}{2}$ y por tanto se

deriva que la anisotropía inicial del material debe ser, en todos los casos, muy pequeña ($\Delta\chi \sim (0.04 - 0.08) \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Es de señalar, sin embargo, que incluso pequeñas variaciones de la anisotropía magnética pueden dar lugar a cambios apreciables en alguna componente de la susceptibilidad magnética, siendo esos cambios mucho más acusados que sobre el valor medio de la misma.

Por su parte el parámetro A proporciona el valor absoluto mínimo de la susceptibilidad, $\chi_{//}$, en el inicio de cada una de las zonas consideradas. Es evidente que los valores encontrados son mucho mayores que $\chi_{//}^{\text{cal}}$ debido a la pequeña anisotropía del sistema. Las variaciones que experimenta el parámetro A para cada muestra pueden ser atribuidas a los distintos estados iniciales de las mismas.

Por último, el ángulo φ_0 que representa la desviación inicial promedio con respecto al plano de las muestras en cada una de las zonas consideradas, toma un valor inicial próximo a 10° . Este valor aumenta con la temperatura y/o tiempo de tratamiento térmico, lo cual debe reflejar la desviación progresiva de los anillos aromáticos de sus posiciones iniciales.

Muestra LH	Muestra 1 (Círculos negros)	Muestra 2 (Cuadrados negros)	Muestra 2 (2 ciclo) (Triángulos negros)
$A = -\chi_{//} (10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$	0.780	0.708	0.512
$B = \Delta\chi \cos^2 \theta$ $(10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$	0.260	0.037	0.614
ω (grados/ $^\circ\text{C}$)	$0.8 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$
φ_0 (grados)	52.8	39.1	49.5

Tabla III.1.1b: Ciclo de enfriamiento.

Es evidente que las ecuaciones propuestas dejan de tener validez para temperaturas muy por encima del punto de fusión real. Así, por ejemplo, en la figura III.1.7 están reflejados los valores máximos que alcanzarían, según el

modelo, dos muestras diferentes a alta temperatura. Dichos valores dependerían del estado inicial de las mismas, lo cual está en desacuerdo con la pérdida de toda memoria estructural que experimentan los materiales poliméricos a temperaturas por encima de la temperatura de fusión termodinámica T_m^0 . En el caso de PEKK 60/40, T_m^0 es aproximadamente 330°C ^[7].

La disminución del valor absoluto de la susceptibilidad diamagnética observada en los ciclos de enfriamiento (Figura III.1.6b) al bajar la temperatura, parece apuntar sin embargo a la existencia de un cierto grado de reversibilidad en las posiciones adoptadas por los anillos aromáticos. Dicha reversibilidad depende del tratamiento térmico aplicado y cuando éste es intenso, se puede llegar a un estado de equilibrio permanente. Este fenómeno se ha comprobado de forma experimental, dejando una muestra durante varias horas a una temperatura por encima de T_m^0 . El valor de χ_m así alcanzado se conserva independientemente de la temperatura y del tiempo. Antes de llegar al estado límite de equilibrio, es razonable suponer que todavía haya una proporción de anillos que pueda volver hacia su estado inicial al disminuir la temperatura. Esta proporción debe reducirse en función de la temperatura y del tiempo de tratamiento y por lo tanto el descenso de susceptibilidad a temperatura ambiente transcurrido un ciclo completo de subida y bajada resulta ser menor para la muestra 2 que para la 1.

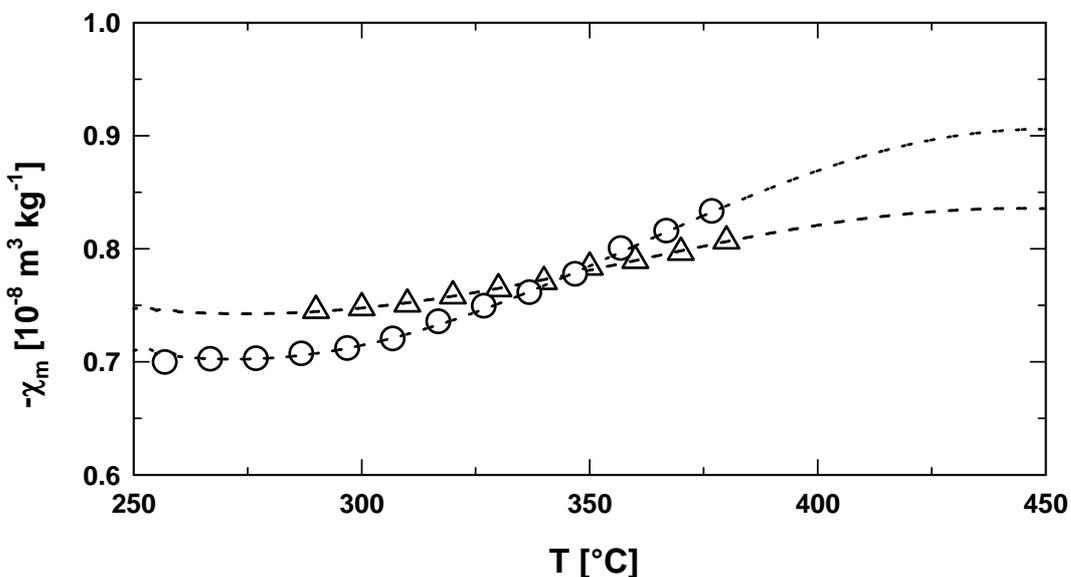


Figura III.1.7: Valor máximo teórico alcanzado por dos muestras LH (círculos: Muestra 1 y triángulos: Muestra 2).

b) Muestras LE

En esta disposición definimos las mismas zonas de temperatura que en el apartado anterior. El ajuste para la zona 1 se realiza mediante la ecuación III.1.1 con las constantes A y B definidas por identificación de términos con la ecuación 1.7 del Apéndice 1 de la siguiente manera:

$$\begin{cases} A = \frac{1}{2}(\chi_{//} + \chi_{\perp}) \\ B = \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{//})\text{sen}^2\theta \end{cases} \quad \text{III.1.4}$$

El ajuste está representado en el gráfico III.1.8 y los parámetros calculados están recogidos en la tabla III.1.2a. De la misma manera que en el caso anterior se supone que el movimiento de los anillos, y por tanto su velocidad ω , es constante desde el inicio hasta la cercanía de la temperatura de fusión. En esta suposición no estamos considerando los efectos de precrystalización que ocurren por encima de T_g .

En la tabla III.1.2a observamos que para la zona 1, se obtienen unos valores iniciales de ω y φ_0 muy similares al caso anterior. Este resultado confirma que dichos parámetros dependen del estado inicial del material y no de su disposición con respecto al campo magnético.

A partir de los valores de A y B se demuestra igualmente que la anisotropía magnética inicial es muy pequeña y que los valores, $\chi_{//}$ y χ_{\perp} , están muy próximos al valor isotrópico.

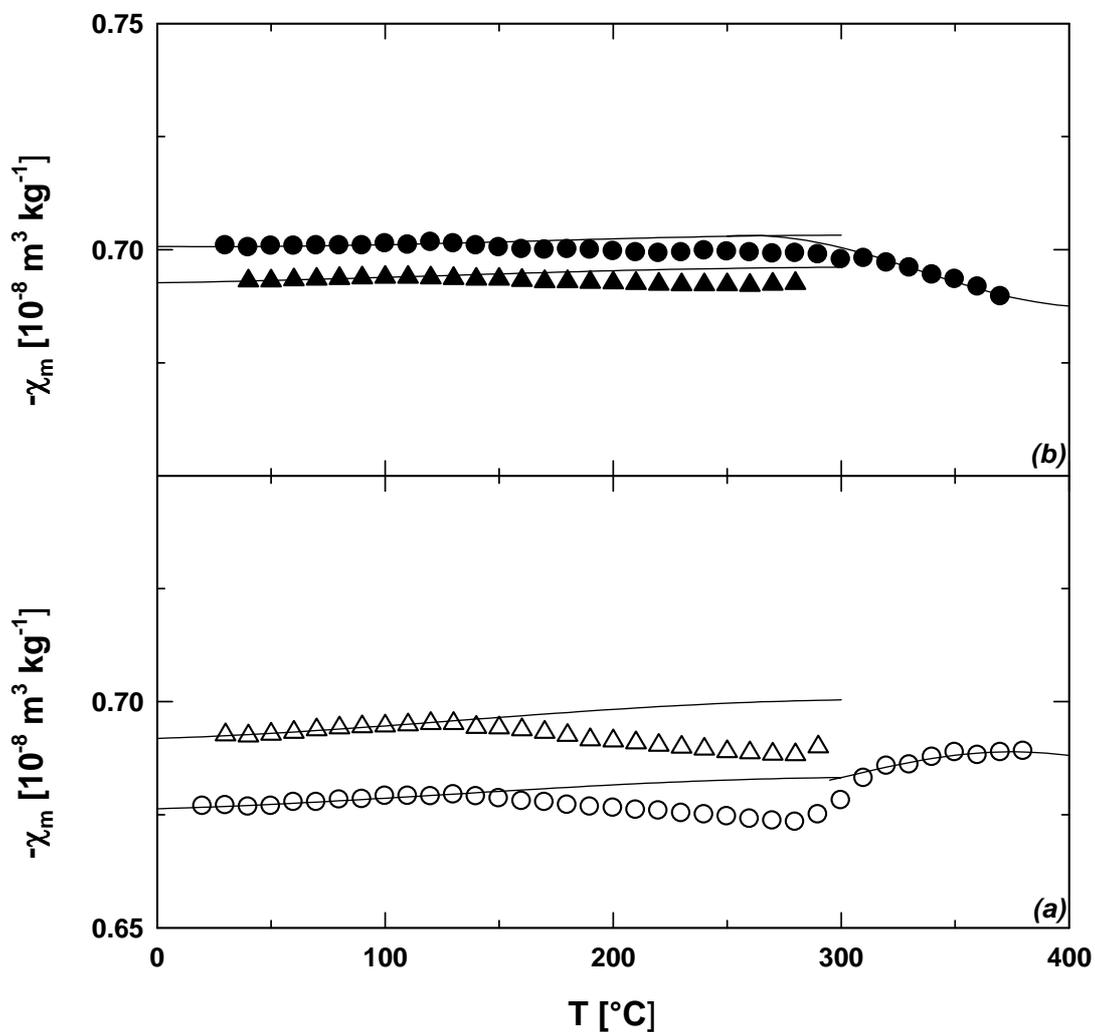


Figura III.1.8: Ajuste de los datos de calentamiento (a) y de enfriamiento (b) de la figura 1.5 con la ecuación III.1.1 (Muestras LE).

La figura III.1.9 ilustra la variación del efecto de cristalización que es la diferencia entre χ_m experimental y los valores χ_{or} propuestos para el proceso de reorientación de los grupos bencénicos. Estos últimos valores están representados por las líneas continuas en la figura III.1.8. Este proceso de cristalización es objeto de un estudio más detallado en el siguiente capítulo III.2.

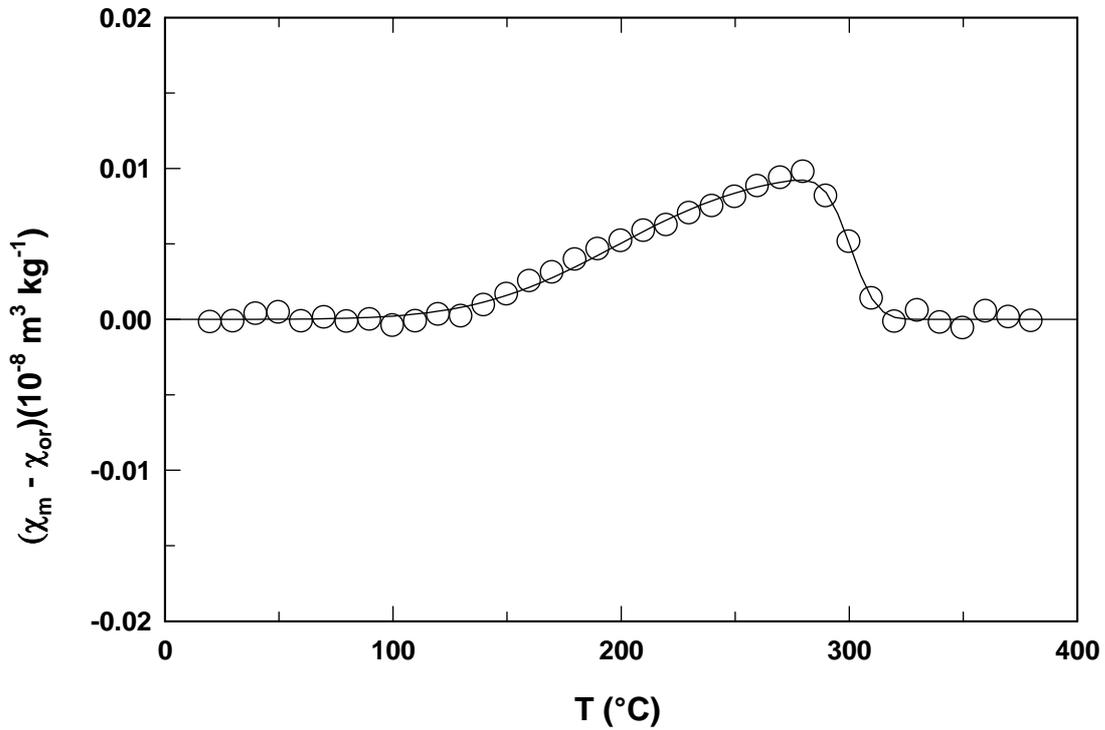


Figura III.1.9: Variación de $(\chi_m - \chi_{or})$ en función de la temperatura, debida a la cristalización y posterior fusión del sistema.

Muestra LE	Muestra 1 (Círculos blancos)	Muestra 2 (2° ciclo) (Triángulos blancos)
$A = -\frac{\chi_{//} + \chi_{\perp}}{2} (10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$	1) 0.676	0.691
	2) 0.678	-
$B = \frac{\Delta\chi}{2} \text{sen}^2\theta (10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$	1) 0.007	0.009
	2) 0.110	-
ω (grados/°C)	1) $4.1 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$
	2) $10.7 \cdot 10^{-3}$	-
φ_0 (grados)	1) 10.0	10.8
	2) 10.8	-

Tabla III.1.2a 1) Parámetros correspondientes a la zona 1 ($T < 280^\circ\text{C}$)
2) Parámetros correspondientes a la zona 2 ($T > 280^\circ\text{C}$).

Muestra LE		Círculos negros	Triángulos negros
$A = -\frac{\chi_{//} + \chi_{\perp}}{2} (10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$	1)	0.701	0.692
	2)	0.687	-
$B = \frac{\Delta\chi}{2} \text{sen}^2\theta (10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$	1)	0.002	0.004
	2)	0.016	-
ω (grados/°C)	1)	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$
	2)	$10.0 \cdot 10^{-3}$	-
φ_0 (grados)	1)	13.9	10.8
	2)	12.3	-

Tabla III.1.2b 1) Parámetros correspondientes a la zona 1
2) Parámetros correspondientes a la zona 2.

c) Muestras en forma LV

Para procesos de calentamiento se puede hacer una discusión similar en muestras de la forma LV y MG. Se debe resaltar que la muestra LV paralela al campo magnético es prácticamente idéntica en su disposición, a la muestra LH (figura III.1.10), teniendo en cuenta que la velocidad de calentamiento para temperaturas inferiores a 280°C es de 2°C/min. Por ello de la tabla III.1.3 se constatan valores parecidos de ω en las dos zonas estudiadas.

d) Muestras en forma MG

El valor a temperatura ambiente se acerca al valor calculado para el caso isotrópico.

Dado que no hay movimientos preferentes de los anillos no debería variar el valor de saturación. Ello no es del todo cierto porque la muestra posiblemente no es perfectamente isotrópica.

Sin embargo, en este caso la cristalización se observa de forma muy clara al no estar enmascarada por los fenómenos de reorientación descritos.

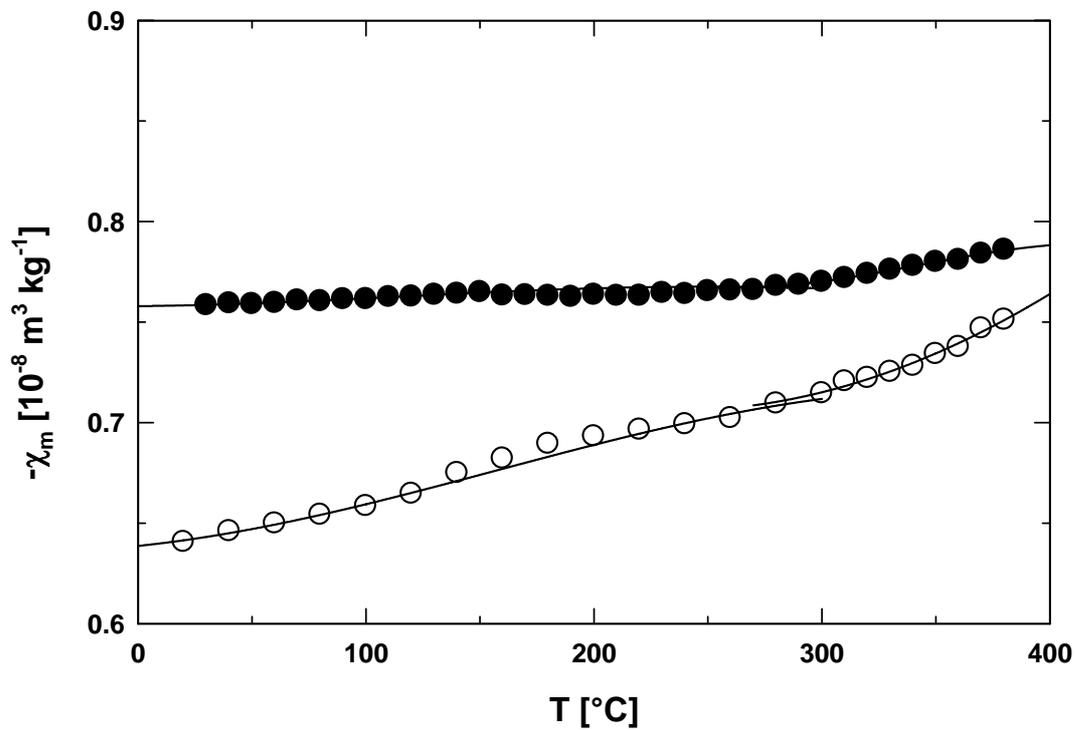


Figura III.1.10: Ajuste de una muestra tipo LV: círculos blancos, paralela al campo magnético; círculos negros, perpendicular al campo.

Muestra LV		LV(\perp)	LV($//$)
A ($10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	1)	0.758	0.634
	2)	0.769	0.711
B ($10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	1)	0.012	0.080
	2)	0.022	0.057
ω (grados/ $^{\circ}\text{C}$)	1)	$4.9 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
	2)	$9.5 \cdot 10^{-3}$	$9.0 \cdot 10^{-3}$
φ_0 (grados)	1)	9.5	9.7
	2)	16.3	40.9

Tabla III.1.3 1) Parámetros correspondientes a la zona 1 ($T < 280^{\circ}\text{C}$)

2) Parámetros correspondientes a la zona 2 ($T > 280^{\circ}\text{C}$).

III.1.3.2.ii Mecanismo de reorientación isoterma en función del tiempo de calentamiento

a) Muestras LE

Para una muestra de forma LE, se realizaron medidas isotermas a 320°C en función del tiempo. El resultado es que la susceptibilidad no sufre ninguna modificación (figura III.1.3). Este hecho contrasta con la gran dependencia temporal que experimentan estas mismas muestras en la forma LH. Según los cálculos de las figuras 1.4 y 1.1 del Apéndice 1 es evidente que el comportamiento depende de la disposición de las muestras con respecto al campo **H**. Mientras que en la forma LE el valor máximo de la susceptibilidad absoluta es de 0.83, en la LH puede llegar a 1.21. En ambos casos el valor mínimo de χ_m es de 0.46. Además, dado que la orientación no es perfecta, tampoco se pueden alcanzar los valores máximo y mínimos calculados. Por lo tanto, la variación de susceptibilidad debida a orientación en el caso LE está mucho más limitada que para la forma LH.

b) Muestras LH

El gráfico III.1.2 nos muestra la variación de la susceptibilidad en función de la temperatura y del tiempo de permanencia a dicha temperatura. A partir de 270°C, la susceptibilidad depende del tiempo hasta alcanzar un determinado valor estable que es característico de cada temperatura. Admitiendo que estamos tratando fenómenos de reorientación, hemos ajustado nuestros datos con la ecuación empírica de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)^[8] originalmente desarrollada para la descripción de la viscoelasticidad en procesos lentos de relajación:

$$\Delta\chi_m = A \times \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \right) + B \quad \text{III.1.5}$$

en donde A y B son constantes y τ es un tiempo de relajación.

Los ajustes, para temperaturas inferiores o iguales a 310°C, están representados en la figura III.1.11. Paralelamente se han ajustado los mismos

datos con la ecuación III.1.1 (figura III.1.12). Ambos ajustes coinciden sólo en el periodo de tiempo donde existe una dinámica de reordenación de los anillos. Es decir, en aquellos tramos en donde existe una variación de la susceptibilidad con el tiempo, excluyendo los tramos en los que la susceptibilidad es constante.

En la tabla III.1.4 se recogen los parámetros correspondientes a los dos tipos de ajuste.

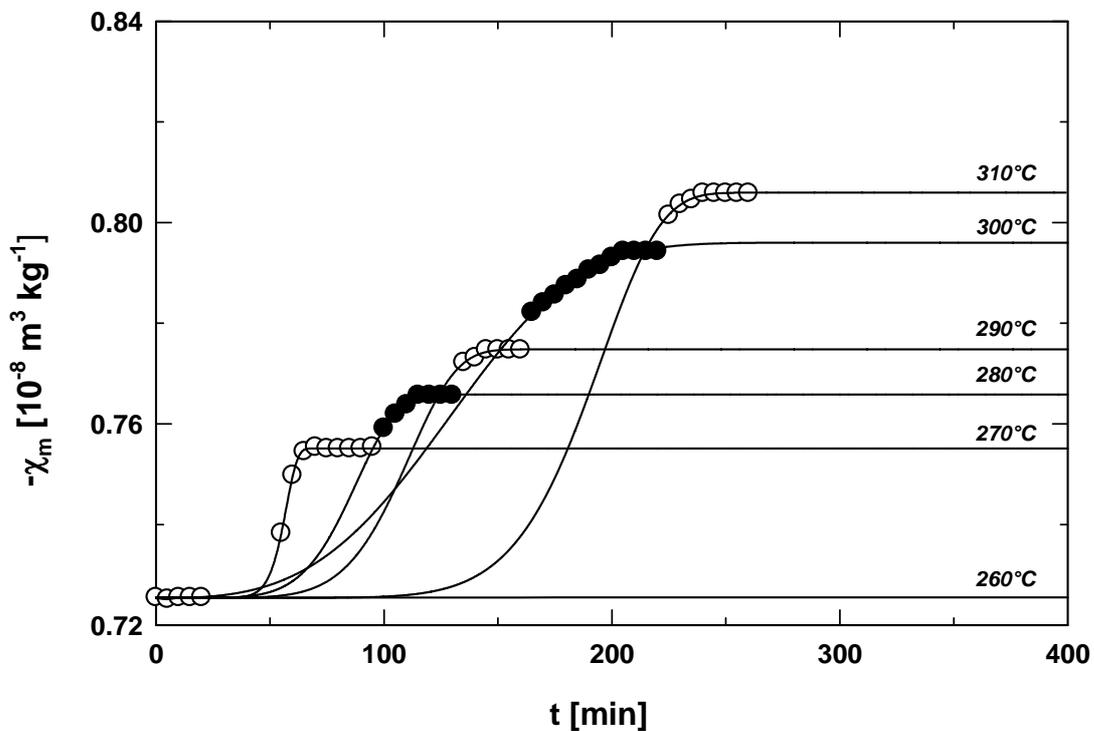


Figura III.1.11: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo ajustada con la ecuación de KWW.

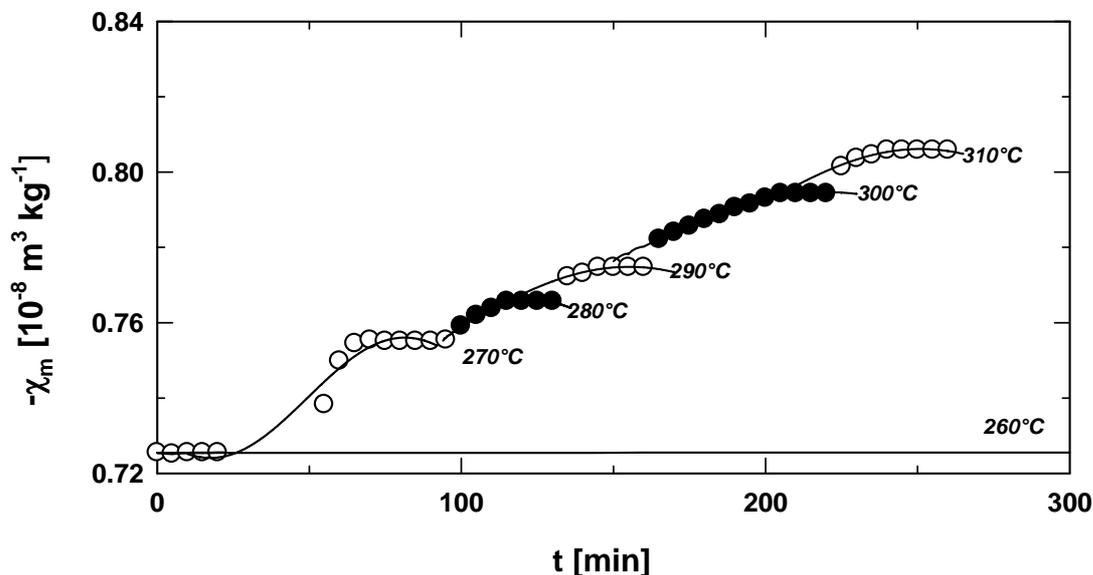


Figura III.1.12: Los mismos datos de la figura III.1.11, ajustados con la ecuación III.1.1.

Temperatura	ω (grados/ min)	φ_0 (grados)	τ (min)
270 °C	$25 \cdot 10^{-3}$	21.6	72.46
280 °C	$21 \cdot 10^{-3}$	43.0	90.91
290 °C	$16 \cdot 10^{-3}$	55.7	114.29
300 °C	$11 \cdot 10^{-3}$	64.8	153.92
310 °C	$12 \cdot 10^{-2}$	67.0	198.57
320°C	$0.7 \cdot 10^{-3}$	70.2	296.73

Tabla III.1.4 Muestras LH.

La figura III.1.13 a) ilustra la variación de φ_0 en función de la temperatura, que se había definido como el ángulo promedio de inclinación de los anillos dentro del plano de la película. Se observa cómo este ángulo tiende hacia un valor constante.

En la figura b) se representan los valores de susceptibilidad máxima (en valor absoluto) correspondiente a cada temperatura. Se observa un aumento

gradual con la temperatura hasta $\sim 310^\circ\text{C}$, donde aparece un salto brusco que caracterizaría el inicio de la fase fundida.

Si ahora representamos χ_{\max} frente a φ_0 en la figura III.1.14 obtenemos una dependencia cuasi lineal hasta llegar a la transición sólido-líquido.

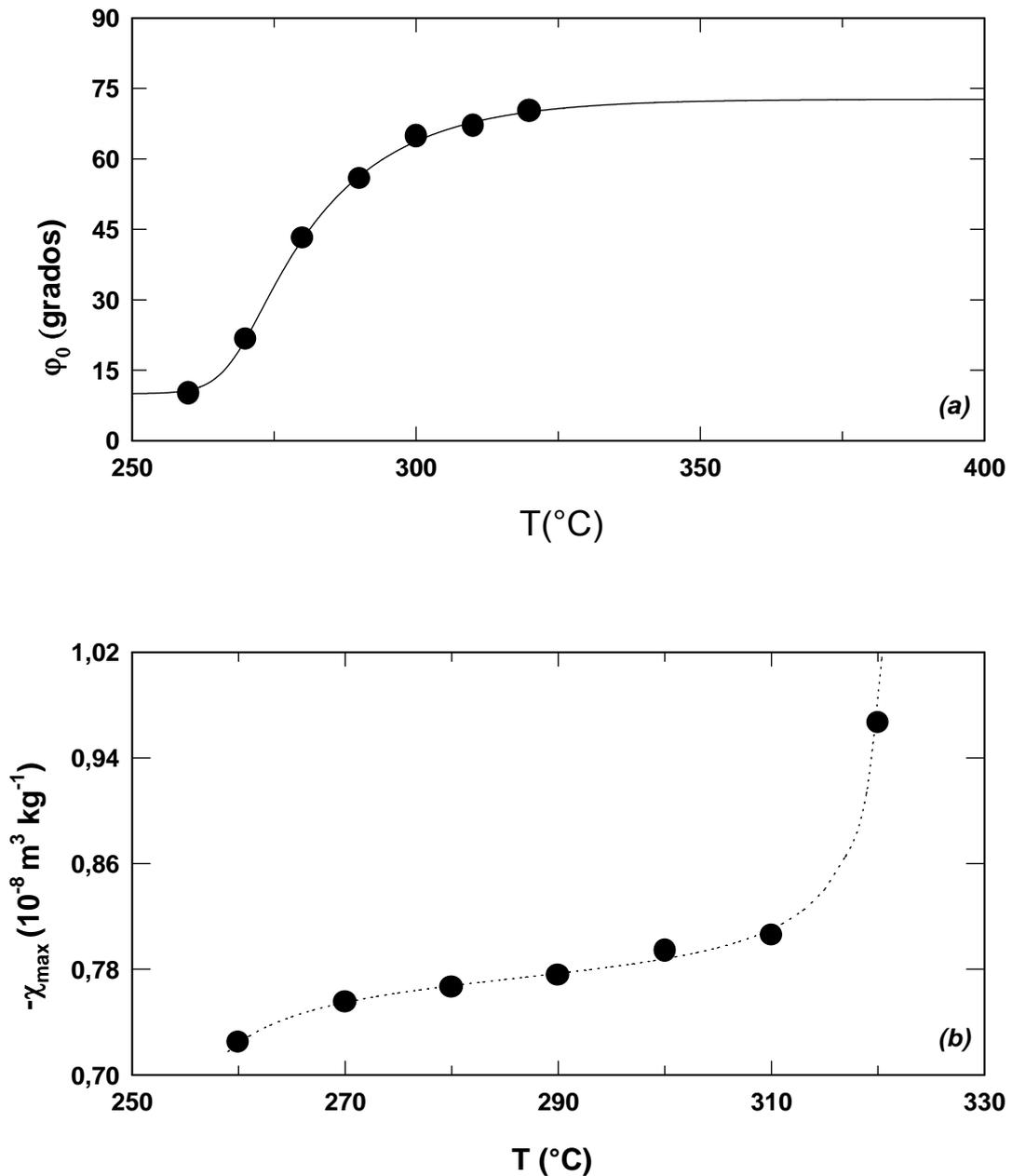


Figura III.1.13: Representación gráfica de la tabla III.1.4, (a) Variación de la inclinación inicial φ_0 , en función de la temperatura, (b) Variación de χ máxima alcanzada después de una permanencia en cada temperatura, en función de la misma.

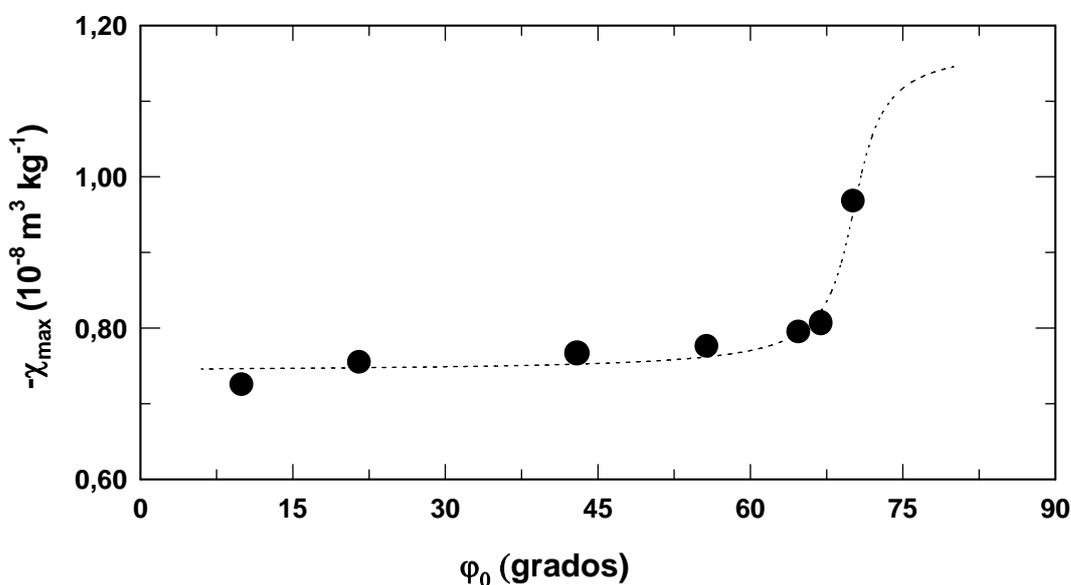


Figura III.1.14: Variación de la susceptibilidad en función de la inclinación inicial. φ_0

III.1.3.2.iii Generalización a temperaturas altas

La ecuación de KWW permite el ajuste de los datos experimentales en todo el intervalo de temperaturas y tiempos estudiado. Sin embargo, con la ecuación III.1.1 no es posible hacerlo para temperaturas superiores a T_m por tratarse de procesos extremadamente lentos. Como ya hemos visto, ni siquiera el ajuste con dos curvas de distintos parámetros proporciona buenos resultados. Vamos a intentar hacer una generalización a un ajuste con n curvas diferentes. En este último caso la explicación física sería que los procesos de reorientación de los anillos, dependientes del estado inicial, deberían tener una velocidad propia y un tiempo determinado de saturación. Por otra parte, se debe tener en cuenta que los movimientos de segmentos moleculares que incluyen a los anillos no se mueven aisladamente sino por bloques^[9]. Introducimos pues el parámetro n que define el número de estos bloques de segmentos, y lo que se debe calcular es el valor promedio de la velocidad ω de estos bloques. La saturación de cada bloque significa una disminución en la velocidad promedio (debido a que cuando un anillo deja de moverse el resto de los anillos de ese bloque tampoco

se mueven^[10], lo que significa una velocidad menor que la inicial) y por lo tanto una curva distinta de la curva anterior. El proceso se desarrolla sucesivamente hasta una velocidad que, como veremos, será en promedio nula. El cálculo detallado está incluido en el Apéndice 2.

III.1.3.2.iv Aplicación a un caso experimental (forma LH)

a) Variación de la anisotropía magnética en función del tiempo

En la figura III.1.3 está representada la variación temporal de la susceptibilidad de una muestra de forma LH para las temperaturas de 320 y 335°C.

La anisotropía diamagnética calculada para ambas temperaturas ha sido representada en función del tiempo en la figura III.1.15 y realizado el ajuste mediante: a) la ecuación de KWW^[8] y b) la nueva expresión 2.2 (Apéndice 2). Se puede observar que el ajuste propuesto con esta segunda ecuación es suficientemente válido y permite además analizar procesos con una historia térmica anterior. Se observa que el ajuste mediante KWW tiene un parámetro β común, igual a la unidad. Esto supondría un proceso tipo Debye en el que todos los tiempos de relajación son idénticos. Por el contrario, el nuevo modelo propuesto identifica un número n finito de intervalos temporales que relajan de manera independiente con velocidades ω cada vez menores. Los parámetros obtenidos de estos dos ajustes están recogidos en la tabla III.1.5.

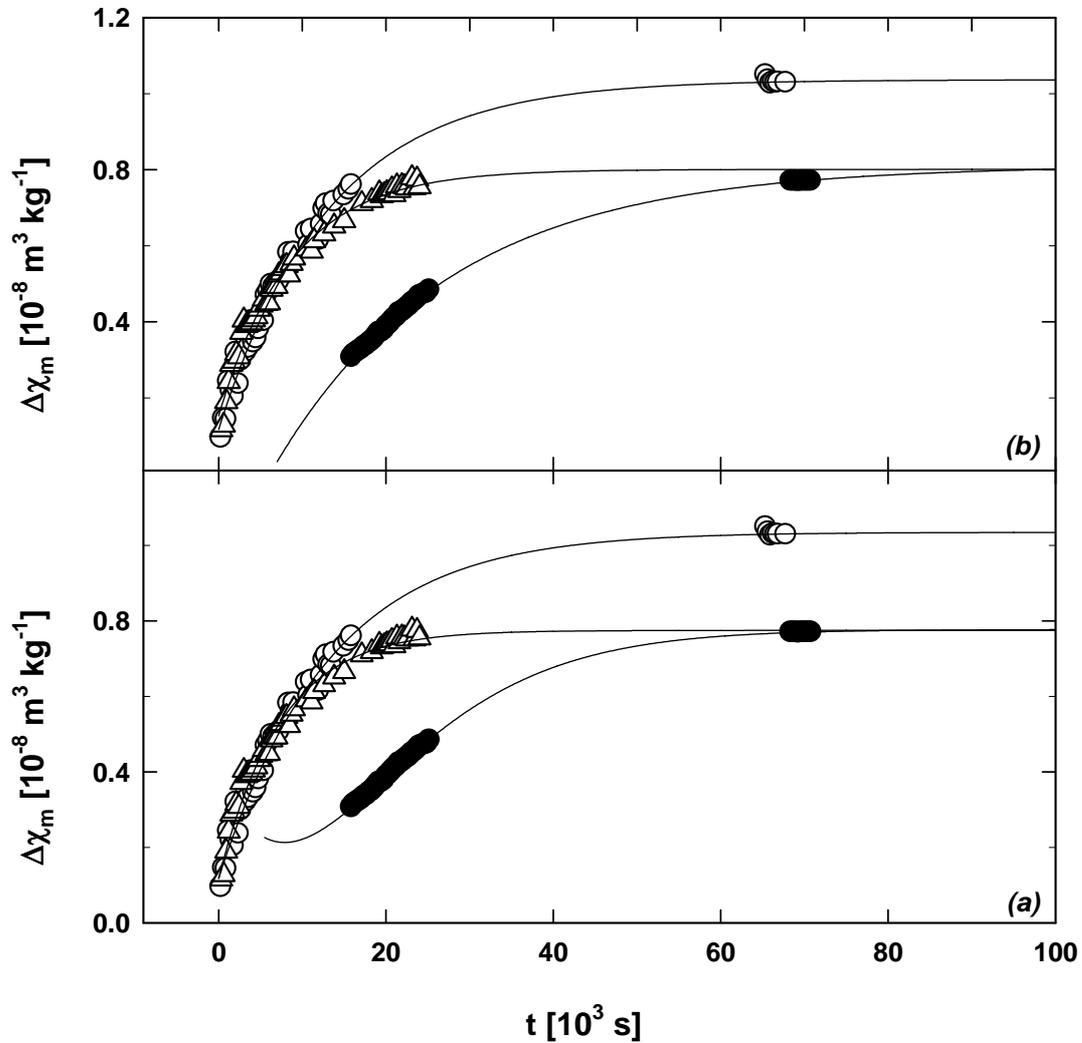


Figura III.1.15: Variación de la anisotropía magnética en función del tiempo (a) ajustada con la ecuación 2.2 (Apéndice 2), (b) ajustada con la ecuación KWW.

Símbolos	β	$\tau (10^3 \text{ s})$	$n (10^4)$
Círculos abiertos	1	13.2	1.08
Círculos negros	1	21.2	0.83
Triángulos abiertos	1	8.7	0.60

Tabla III.1.5

b) Variación de la velocidad ω en función del tiempo y de la temperatura

Si tomamos de la tabla III.1.4, correspondiente a una muestra LH, los datos de la velocidad ω y los representamos en función de la temperatura (figura III.1.16a), podemos hacer un ajuste con la ecuación 2.1 (Apéndice 2). De esta manera se determina el parámetro n promedio que permite ajustar, para todas las temperaturas, los datos experimentales de susceptibilidad de la figura III.1.17 con la ecuación 2.2 (Apéndice 2). Este tipo de procedimiento envolvente es similar al propuesto en la figura 2.2 (Apéndice 2).

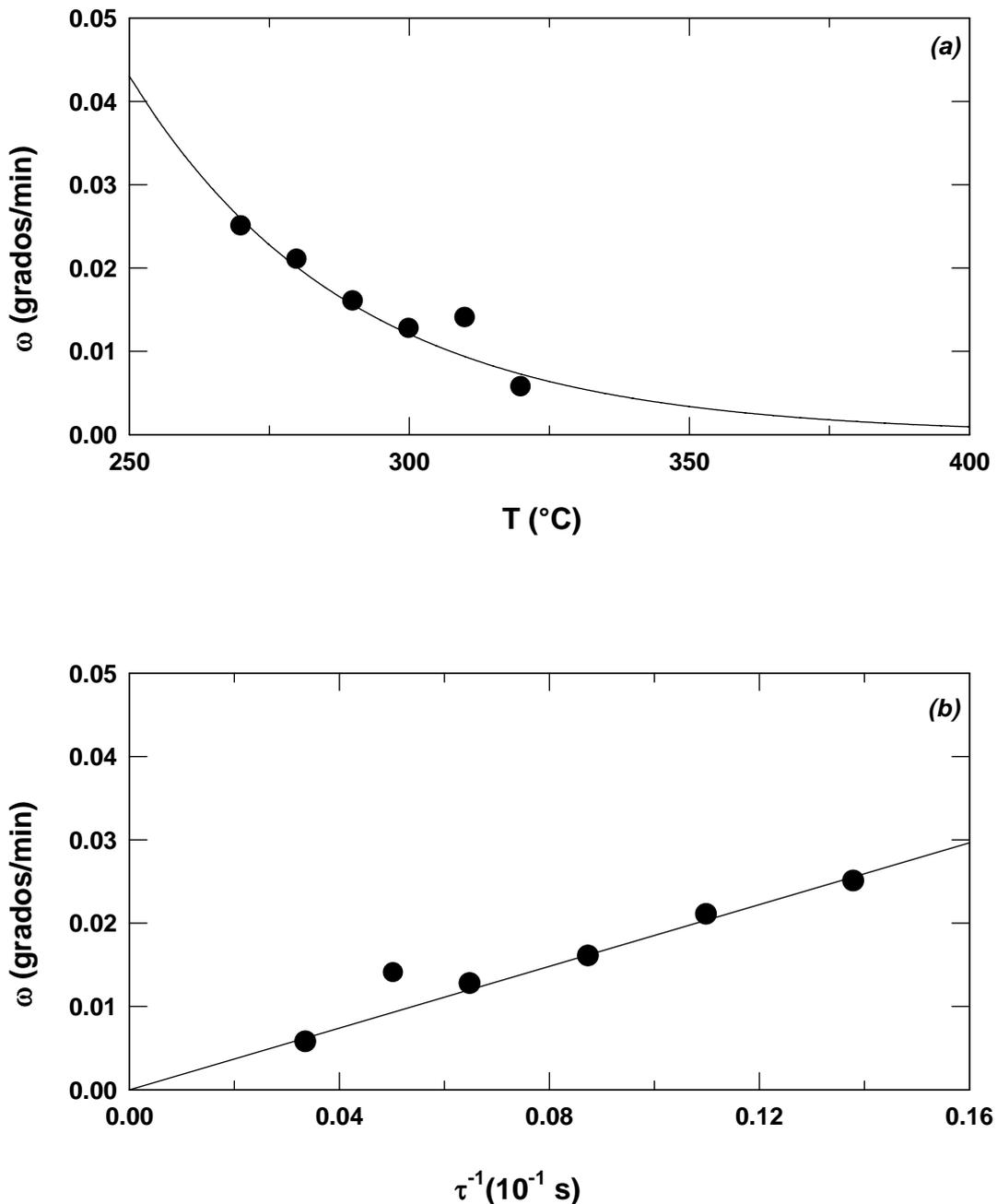


Figura III.1.16: Variación de la velocidad en función de la inversa del tiempo de relajación.

Por otra parte debería existir una relación lineal entre la velocidad característica de cada temperatura $\omega(T)$ y la inversa del correspondiente tiempo de relajación τ que viene dada por:

$$\omega(T) = k\tau^{-1}$$

Representando pues los datos de la tabla III.1.4 obtenemos la figura III.1.16b, de donde podemos calcular el valor de la constante de proporcionalidad.

τ^{-1} varía en función de T según la siguiente expresión derivada de la ecuación de Turnbull-Fisher:

$$\tau^{-1} = k \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [11].$$

Comparando las dos últimas expresiones se obtiene: $n = \frac{RT^2}{E_a}$.

La energía de activación para mover un anillo o un bloque de anillos de la posición inicial a la posición final, resulta ser la pendiente de la siguiente curva, en la representación de la figura III.1.18:

$$\ln \omega(T) = \ln(k) - \frac{E_a}{RT}$$

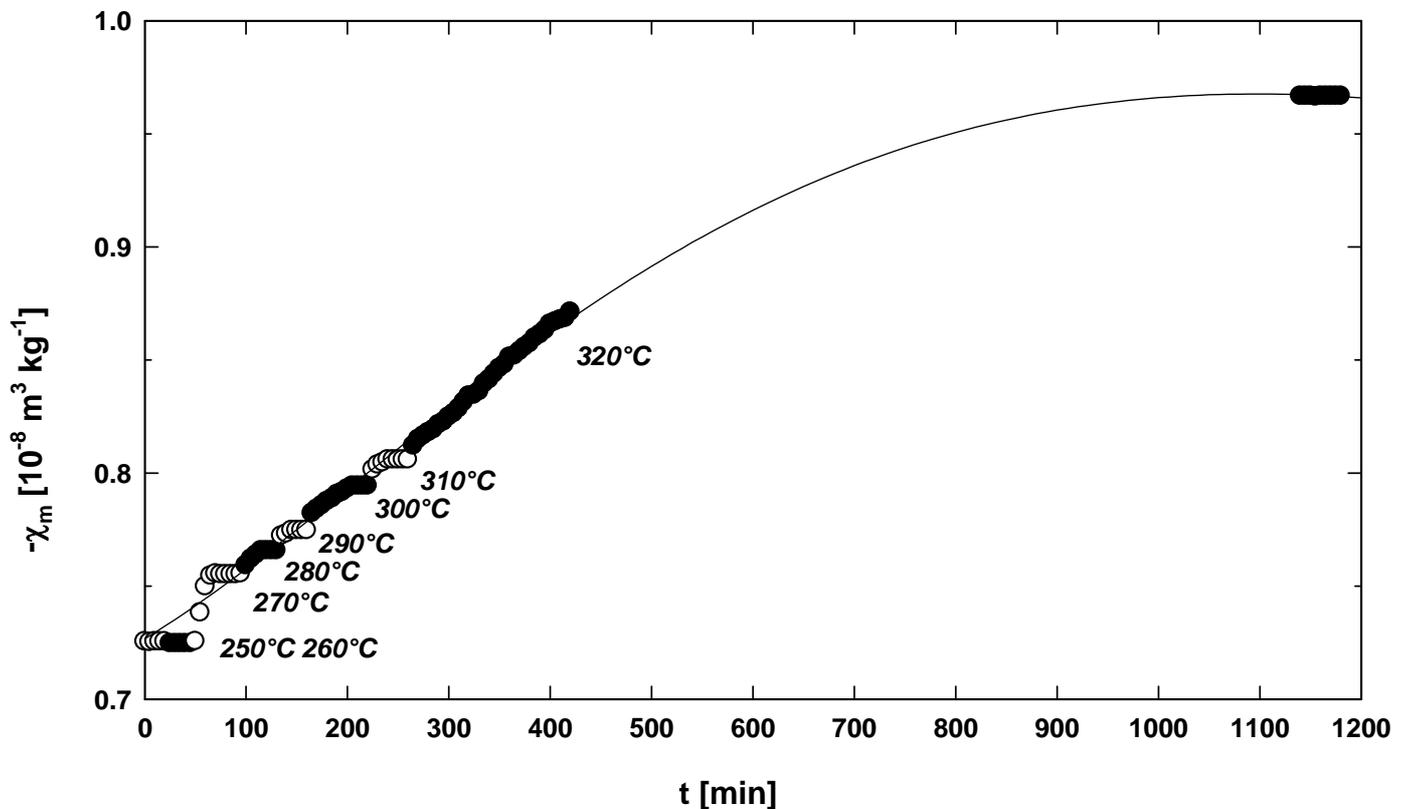


Figura III.1.17: Ajuste de las curvas de la figura III.1.2 con una única ecuación (2.2).

El cálculo de la energía de activación para todo el proceso es: $E_a = -18 \text{ kcal mol}^{-1}$, resultando una energía negativa. La razón es que durante el procesado de la muestra los anillos bencénicos están sometidos a una presión exterior que produce un trabajo $dW = -P dV$. Como consecuencia, los anillos están forzados a situarse en una posición determinada (un estado metaestable). Durante un ciclo de calentamiento los anillos se liberan de esta energía.

En este punto es lógico preguntarse por la posible acción del campo magnético: el trabajo ejercido por aplicación del campo magnético, $-\frac{\chi_M H^2}{2}$, es del orden de $10^{-9} \text{ kcal mol}^{-1}$ [6]. Este valor es despreciable frente a la energía de activación antes calculada.

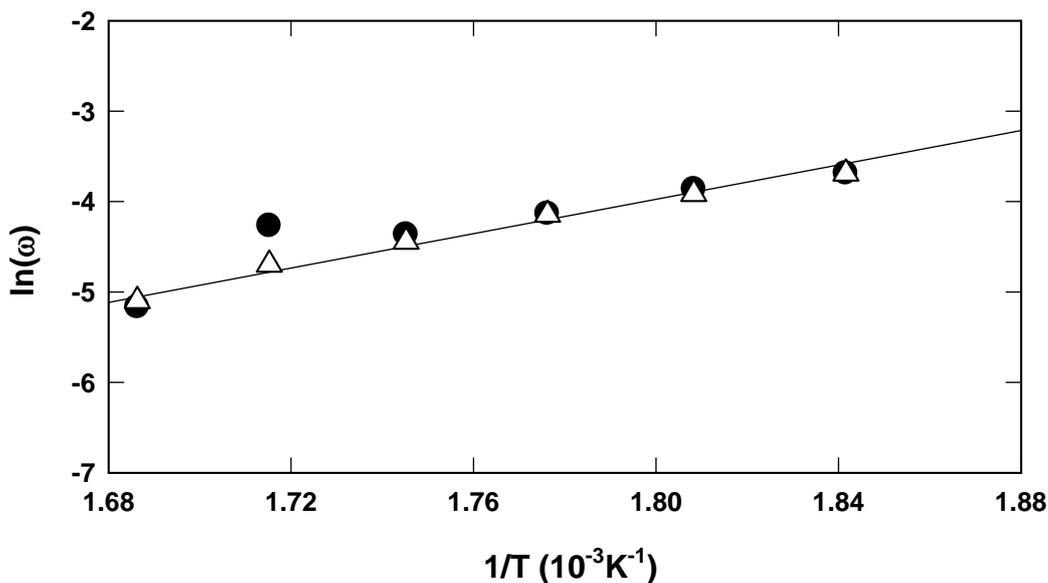


Figura III.1.18: Variación del logaritmo de la velocidad en función de la inversa de la temperatura: símbolos negros, velocidad calculada a partir del nuevo modelo y triángulos, a partir de la ecuación de KWW.

c) Cálculo de energías de activación en un ciclo de temperatura

En la figura III.1.19 (a y b) se representan los valores de energía de activación para los distintos ciclos de calentamiento y enfriamiento efectuados en dos muestras distintas de tipo LH.

Para el primer ciclo de calentamiento, el valor de la energía es de aproximadamente $-6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ antes de T_m y de -2 kcal mol^{-1} por encima de dicha temperatura. En el proceso no reversible de enfriamiento la energía toma un valor de $\sim 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. La suma de energía correspondiente a todo este ciclo completo, calentamiento y posterior enfriamiento, no es nula puesto que no estamos tratando con procesos reversibles.

Es interesante señalar, que la muestra sometida a un primer ciclo de calentamiento interrumpido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, tiene un ciclo posterior de enfriamiento y calentamiento, esta vez reversibles, con una energía de activación de $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ en valor absoluto.

Si se hubiera interrumpido el ciclo de calentamiento a una temperatura inferior a 270°C el ciclo de enfriamiento tendría la misma pendiente que el ciclo de calentamiento inicial.

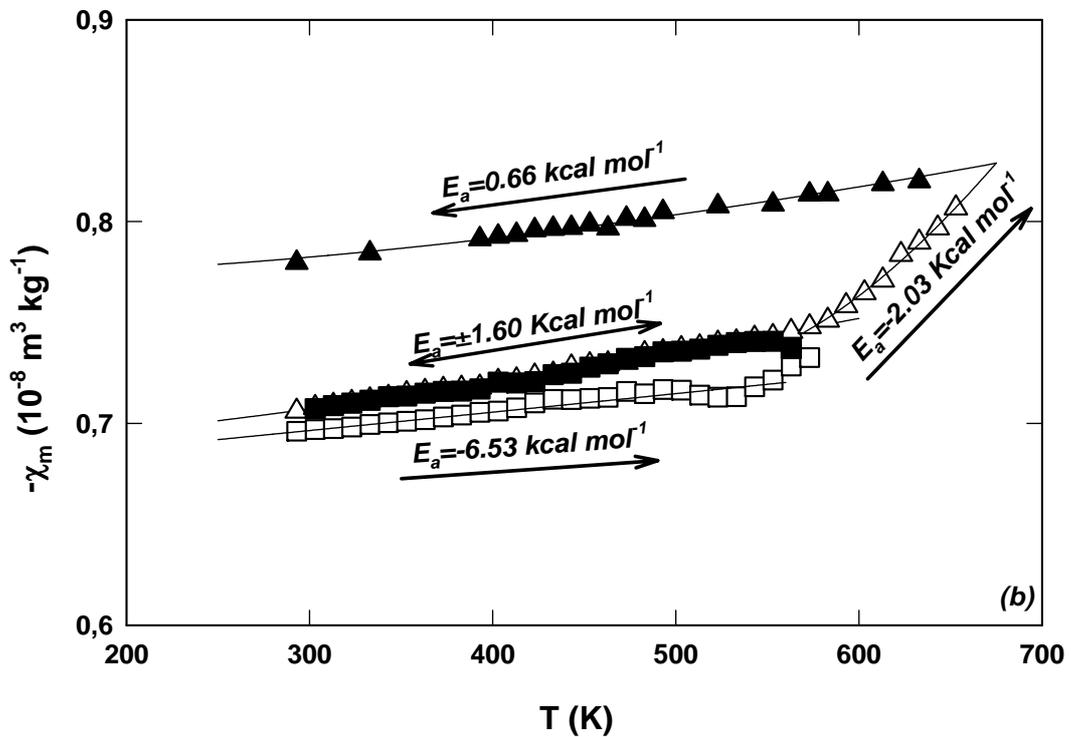
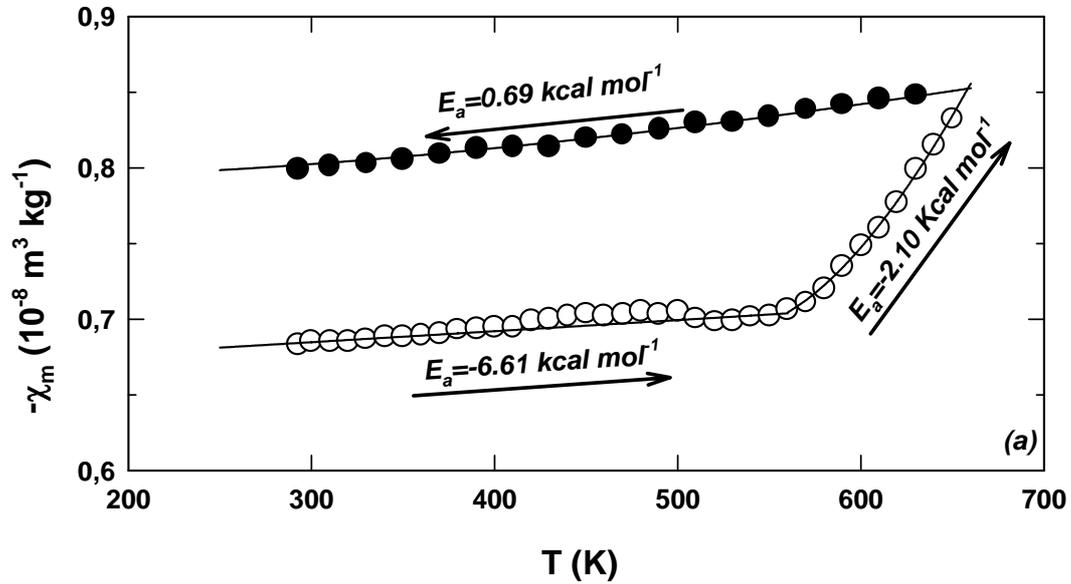


Figura III.1.19: Energía necesaria para la activación de cada proceso de reorientación en los distintos ciclos térmicos.

III.1.4 Conclusiones

- Del análisis de los datos experimentales se propone la existencia de un estado de orientación planar de anillos bencénicos en las películas amorfas de PEKK 60/40 de partida.
- Se ha desarrollado un sencillo modelo estructural que permite calcular la susceptibilidad teórica de las distintas disposiciones de las muestras con respecto al campo magnético aplicado.
- Se ha puesto en evidencia que la reorientación que sufren los grupos bencénicos, en función de la temperatura, es independiente de la acción del campo magnético aplicado.
- Los resultados obtenidos indican que la posición inicial de los anillos debe influir sobre el estado final de los mismos.
- La relajación de la orientación de los grupos bencénicos en función del tiempo se ha descrito mediante la ecuación de KWW con un tiempo de relajación único. Se ha propuesto alternativamente una nueva descripción de dicho fenómeno mediante la relajación independiente de un número finito de intervalos temporales en los que la velocidad es progresivamente menor hasta alcanzar la saturación.
- Se han podido estimar los valores de las energías de activación de los procesos de reorientación que ocurren en los ciclos térmicos estudiados. El trabajo ejercido por el campo magnético es despreciable frente a los valores anteriores.

III.2 Cinética de cristalización

III.2.1 Introducción

El estado de mínima energía de un cristal polimérico ideal, formado por moléculas con un grado de polidispersidad bajo, debería estar constituido por cadenas extendidas cuyos grupos finales formarían interfases planas. Sin embargo, existen motivos puramente cinéticos por los que una cristalización rápida desde el estado fundido de un número tan enorme de macromoléculas entrelazadas no pueda alcanzar un estado de equilibrio. En otras palabras, resulta imposible la cristalización completa del polímero, lo cual origina su característica naturaleza semicristalina. Esto se comprueba midiendo la densidad de un polímero, la cual se sitúa entre la densidad de ese mismo polímero totalmente amorfo y la densidad teórica del polímero cristalino. También es característica la presencia, en los diagramas de difracción de rayos X de polímeros, de un ancho halo de difracción que se atribuye a la fase amorfa^[12].

La cristalización de un polímero puede llevarse a cabo, bien desde el estado fundido o bien desde el estado vítreo. Este proceso da lugar de manera ideal a una estructura bifásica con una disposición periódica de cristales e interfases amorfas. La cristalización desde el estado fundido por subenfriamiento, se describe convenientemente mediante el modelo clásico de nucleación y posterior crecimiento esferulítico. Es decir: la aparición inicial de núcleos cristalinos, de manera heterogénea u homogénea y después el crecimiento de cristalitos individuales. La nucleación heterogénea es debida a las impurezas existentes en el polímero, ya sean residuos de cristales que no han fundido por completo o agentes nucleantes. La nucleación homogénea, a veces llamada “nucleación esporádica”, ocurre por medio de fluctuaciones térmicas en el fundido, que originan la formación y desaparición continua de cristalitos. La nucleación homogénea tiene lugar de forma rápida a un alto grado de

subenfriamiento. Según las teorías de cristalización^[13, 14], grupos de segmentos moleculares, iguales o mayores de un cierto tamaño crítico, pueden llegar a comportarse como núcleos primarios.

La velocidad de cristalización para un fundido subenfriado con una simetría esférica de crecimiento (de tipo esferulítico) puede ser descrita por la ecuación de Avrami^[14, 15]:

$$\omega_c(t) = \omega_c^{\max} (1 - \exp(-kt^n)) \quad \text{III.2.1}$$

donde $\omega_c(t)$ es la cristalinidad a tiempo t y ω_c^{\max} la cristalinidad a tiempos muy grandes. Las constantes de Avrami n y k dependen del tipo de nucleación, heterogénea u homogénea, y de la dimensionalidad del proceso de crecimiento. Esta ecuación está formulada en base a las siguientes hipótesis:

- Cristalización isotérmica
- Volumen constante
- Nucleación al azar
- Velocidad de crecimiento constante

Estos requisitos no siempre se cumplen y en esos casos el análisis mediante la ecuación de Avrami sólo es aproximado. Price^[16] fue el primero que estudió el efecto de la variación del volumen resultando que ésta puede generar un error en la constante n del orden de 0.2. Por otra parte se ha detectado también que la velocidad de crecimiento no siempre es constante^[17].

La cinética de cristalización de polímeros continúa hoy en día siendo objeto de considerables estudios científicos. Muchas son las técnicas que han sido empleadas para su investigación, tales como: calorimetría diferencial^[18, 19, 20], medida de densidades^[21], microscopía óptica^[22, 23], microdureza^[24], difracción de rayos X^[25, 26], etc...

En este capítulo vamos a intentar emplear la medida de la susceptibilidad diamagnética como nuevo procedimiento para estudiar la cinética de cristalización. Dicha técnica es capaz de detectar cambios en la estructura de un material polimérico debido a las modificaciones que se originan en las interacciones intra o intermoleculares^[27]. Dado que distintos grados de orden

poseen diferentes interacciones intermoleculares, es de prever que las regiones cristalinas y amorfas tengan contribuciones distintas a la susceptibilidad. Efectivamente, en el capítulo anterior ya se observó que los procesos de cristalización dan lugar a cambios apreciables en la susceptibilidad (figura III.1.9). Así pues, partiendo del estado amorfo de PEKK 60/40 y separados los efectos de orientación, la cristalización se refleja por una disminución en el valor absoluto de la susceptibilidad, que vuelve a aumentar hasta valores similares a los iniciales para temperaturas posteriores al proceso de fusión. Durante este proceso de cristalización la variación detectada en el valor absoluto de la susceptibilidad diamagnética debe ser proporcional al grado de cristalinidad.

III.2.2 Descripción experimental

En este trabajo hemos estudiado el comportamiento de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de permanencia a la temperatura de cristalización, tanto desde el estado amorfo como después de un tiempo de permanencia de tres minutos en el fundido, de diversos polímeros semirígidos: PEKK 60/40, PEEK y PET. El PET ha sido ampliamente estudiado por distintas técnicas, lo que nos será de gran utilidad para comparar nuestros datos con los conseguidos anteriormente por otros autores^[18,21,22,24,25].

Las temperaturas de cristalización elegidas desde el estado amorfo y desde el fundido son las siguientes:

PET ($T_g=80^\circ\text{C}$, $T_m=250^\circ\text{C}$)	Temperaturas de cristalización T_c [$^\circ\text{C}$]					
	Desde el estado amorfo	109	112	117	123	130
Desde el fundido	188	198	208	218	227	234

Tabla III.2.1

PEEK ($T_g=144^\circ\text{C}$, $T_m=355^\circ\text{C}$)	Temperaturas de cristalización T_c [$^\circ\text{C}$]		
Desde el estado amorfo	159	162	167
Desde el fundido	306	313	-

Tabla III.2.2

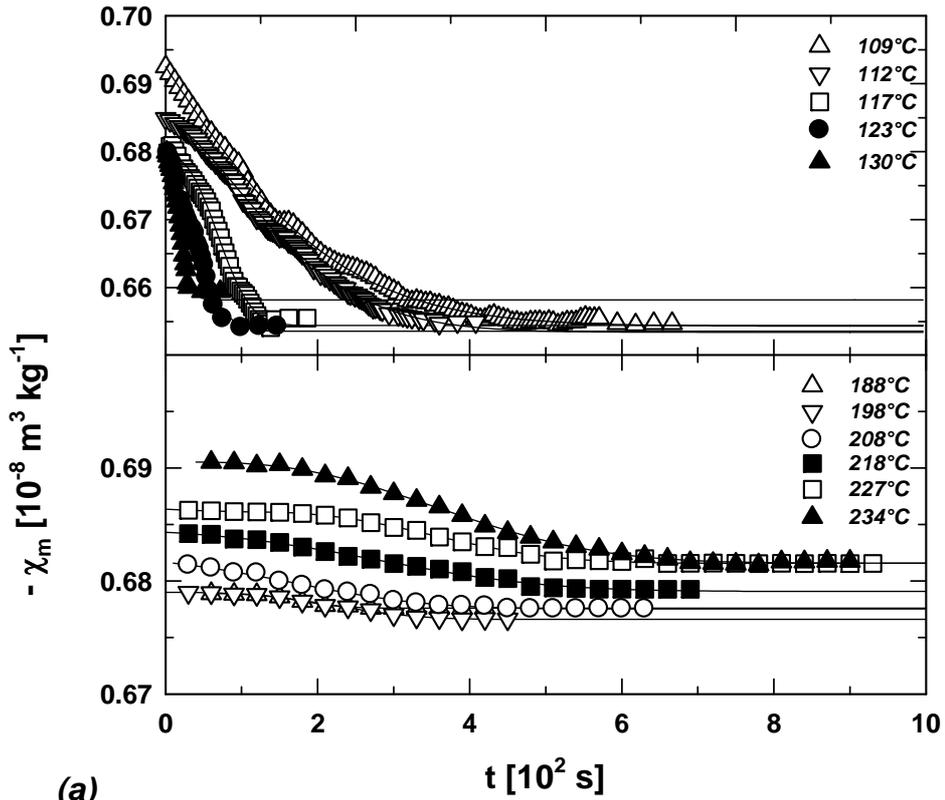
PEKK60/40 ($T_g=155^\circ\text{C}$, $T_m=315^\circ\text{C}$)	Temperaturas de cristalización T_c [$^\circ\text{C}$]				
Desde el estado amorfo	202	212	222	235	242

Tabla III.2.3

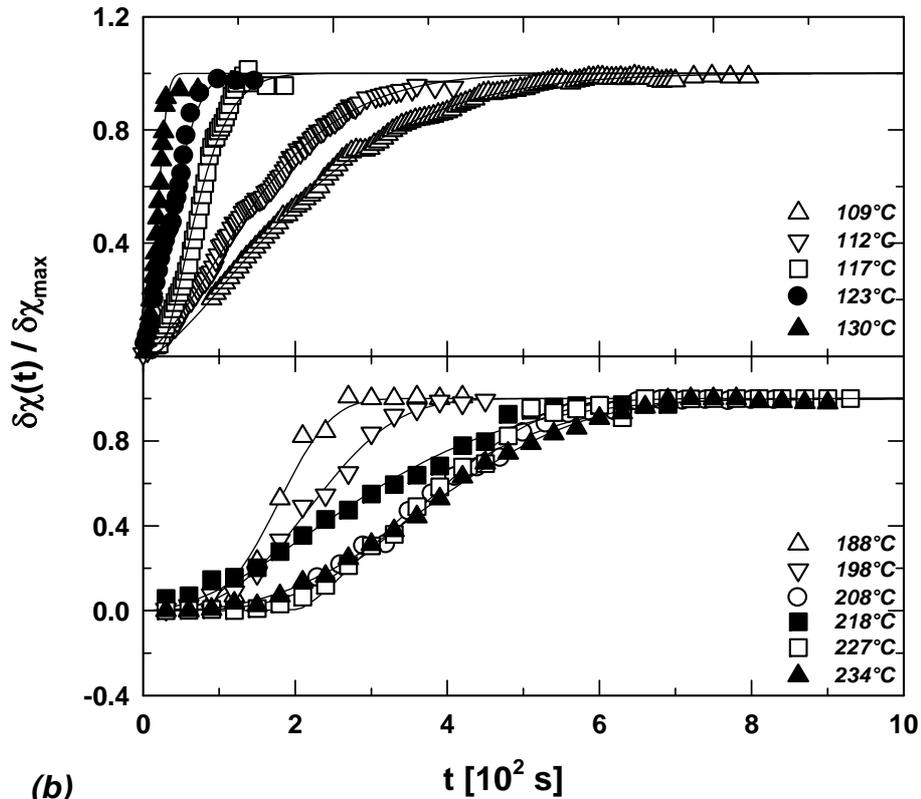
Se han investigado muestras amorfas de PET y PEEK en forma de láminas circulares de ~4 mm de diámetro. Estas láminas se colocan unas encima de otras hasta una altura de 8 mm (forma LH). En el caso del PEKK 60/40 (para evitar los efectos de orientación descritos en el capítulo III.1) la muestra laminar se ha enrollado formando un cilindro de ~4 mm de diámetro y 8 mm de altura (forma LE, pag. 57).

III.2.3 Resultados

Durante la cristalización del PET desde el estado amorfo (cristalización fría), se observa una disminución en el valor absoluto de la susceptibilidad en función del tiempo de permanencia a la temperatura de cristalización T_c , hasta alcanzar un valor de saturación (figura III.2.1a, figura superior). Tanto la velocidad de bajada $\frac{d\chi_m}{dt}$ como el valor mínimo alcanzado al final, son característicos de la temperatura de cristalización. El tiempo necesario para la saturación disminuye con el aumento de T_c . La cristalización desde el fundido presenta un proceso análogo al anterior con la diferencia que el tiempo de saturación es cada vez más corto coincidiendo con la disminución de T_c (figura III.2.1a, figura inferior).



(a)



(b)

Figura III.2.1: (a) Variación de la susceptibilidad diamagnética de PET en función del tiempo de permanencia a distintas temperaturas de cristalización desde el estado amorfo (figura superior) y desde el fundido (figura inferior). (b) Variación temporal del grado de cristalinidad ajustada mediante la ecuación de Avrami.

En las figuras III.2.2a y III.2.3a se representa la variación de χ_m en función de t para el PEKK 60/40 y PEEK respectivamente. El comportamiento es muy similar al descrito en el caso del PET.

Como veremos a continuación, a partir de los referidos datos de susceptibilidad se puede derivar un índice de cristalinidad que es proporcional a $\frac{\delta\chi(t)}{\delta\chi_{\max}}$. Este índice de cristalinidad aumenta, en todos los casos, de forma sigmoïdal con el tiempo de cristalización t (figuras III.2.1b, III.2.2b y III.2.3b).

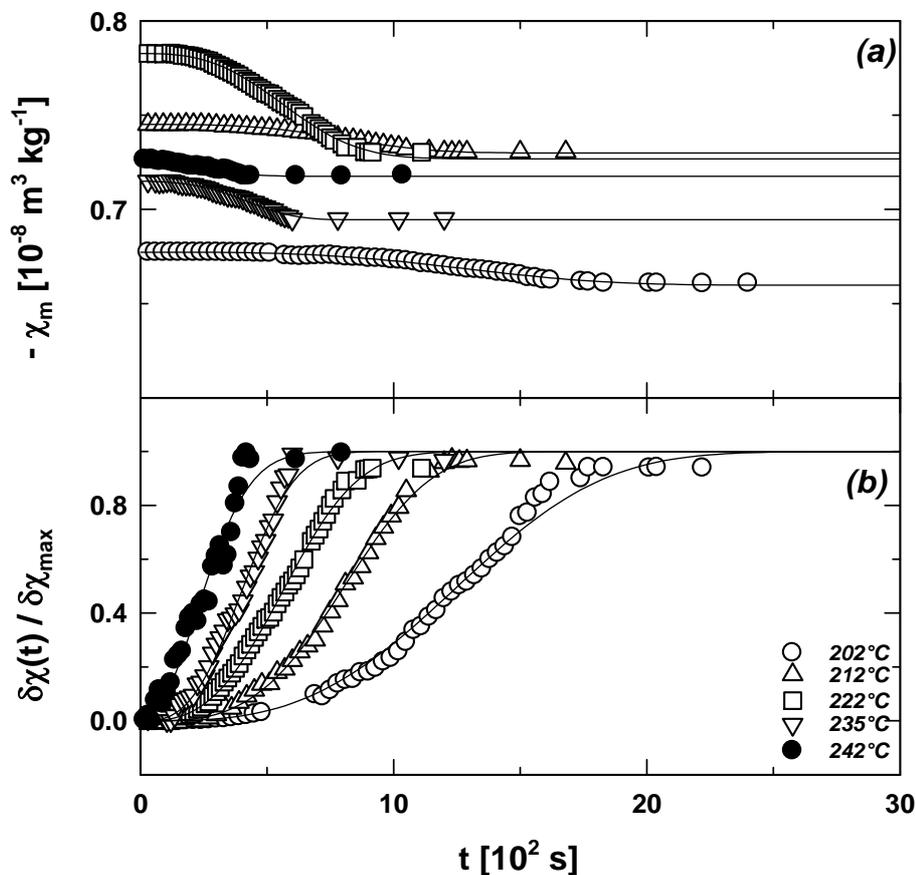


Figura III.2.2: (a) Comportamiento de la susceptibilidad diamagnética para PEKK 60/40 en función del tiempo de permanencia a distintas temperaturas de cristalización desde el estado amorfo. (b) Ajuste de la variación temporal de la cristalinidad calculada a partir de la susceptibilidad mediante la ecuación de Avrami.

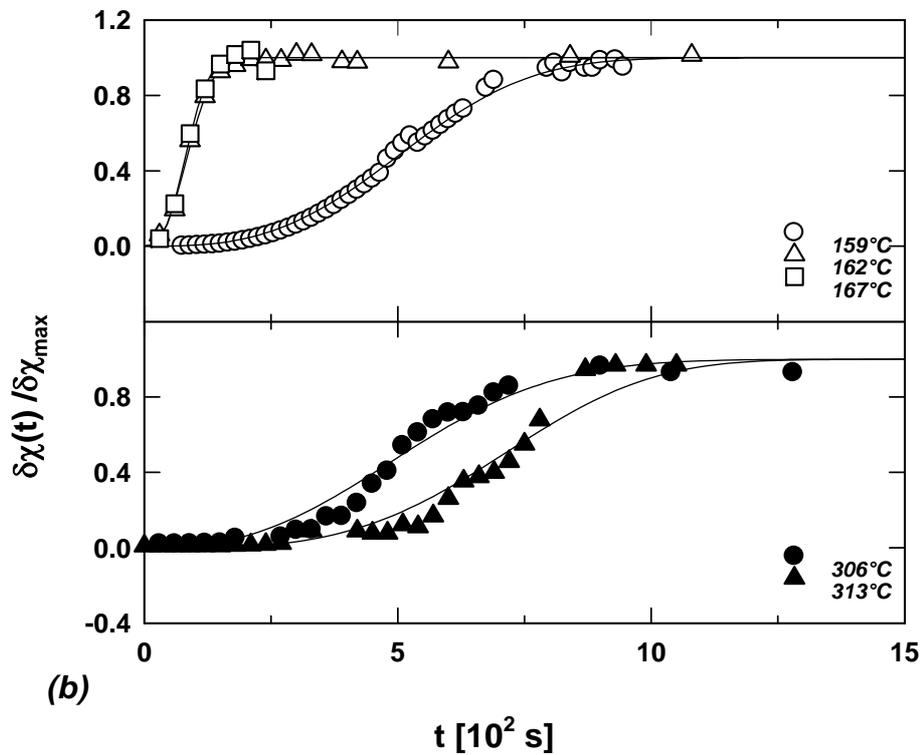
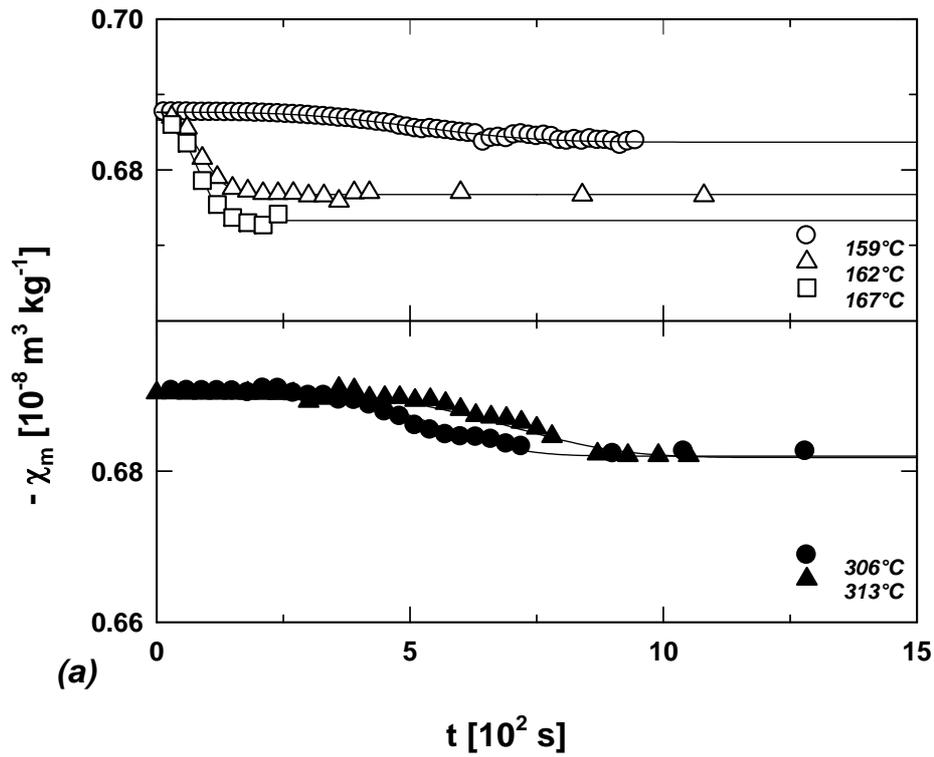


Figura III.2.3: (a) Variación de la susceptibilidad para el caso de PEEK en función del tiempo de cristalización desde el amorfo (figura superior) y desde el fundido (figura inferior). (b) Variación temporal de la cristalinidad ajustada con la ecuación de Avrami.

III.2.4 Discusión

III.2.4.1 Proceso de cristalización en poliésteres (PEEK, PET y PEKK 60/40)

Admitiendo que las disminuciones observadas en el valor absoluto de la susceptibilidad son consecuencia directa de un aumento en los valores de cristalinidad se deriva de forma inmediata la expresión:

$$\frac{\omega_c(t)}{\omega_c^{\max}} = \frac{\chi_a - \chi_m(t)}{\chi_a - \chi_{\min}} \quad \text{III.2.2}$$

La susceptibilidad $\chi_m(t)$ en función del tiempo viene por tanto descrita por una ecuación de tipo Avrami similar a la expresión III.2.1:

$$\chi_m = \delta\chi_{\max} [\exp(-kt^n)] + \chi_{\min} \quad \text{III.2.3}$$

donde $\delta\chi_{\max} = \chi_a - \chi_{\min}$, es la máxima variación de susceptibilidad desde el estado amorfo. Este valor es proporcional a la cristalinidad que se alcanza para tiempo infinito a cada temperatura de cristalización (cristalinidad máxima a dicha temperatura).

$\delta\chi(t) = \chi_a - \chi_m(t)$ representa la cristalinidad alcanzada en función del tiempo, χ_{\min} es la susceptibilidad mínima en valor absoluto, para tiempos largos y χ_a es la susceptibilidad del estado amorfo en valor absoluto.

En el caso de PEEK, la figura III.2.4a representa la variación del valor absoluto de la susceptibilidad mínima alcanzada a un tiempo infinito para cada temperatura de cristalización. Al aumentar la temperatura de cristalización la susceptibilidad pasa por un valor mínimo y después vuelve a aumentar acercándose al valor isotrópico a medida que nos acercamos a la temperatura de fusión. Lo contrario se observa en la representación de $\delta\chi_{\max}$ que, como hemos señalado, es proporcional a la cristalinidad. Así pues, la cristalinidad aumenta al aumentar la temperatura hasta alcanzar un valor máximo y después

disminuye a medida que nos acercamos a la temperatura de fusión. Estos resultados representan el conocido comportamiento de la cristalinidad en función de T_c [28].

En el caso de PET, tanto los valores de susceptibilidad (figura III.2.5a) como del grado de cristalinidad (figura III.2.5b) de las distintas muestras en función de la temperatura de cristalización presentan comportamientos similares al caso de PEEK. Es decir, sugieren la existencia de un máximo en la cristalinidad en función de T_c .

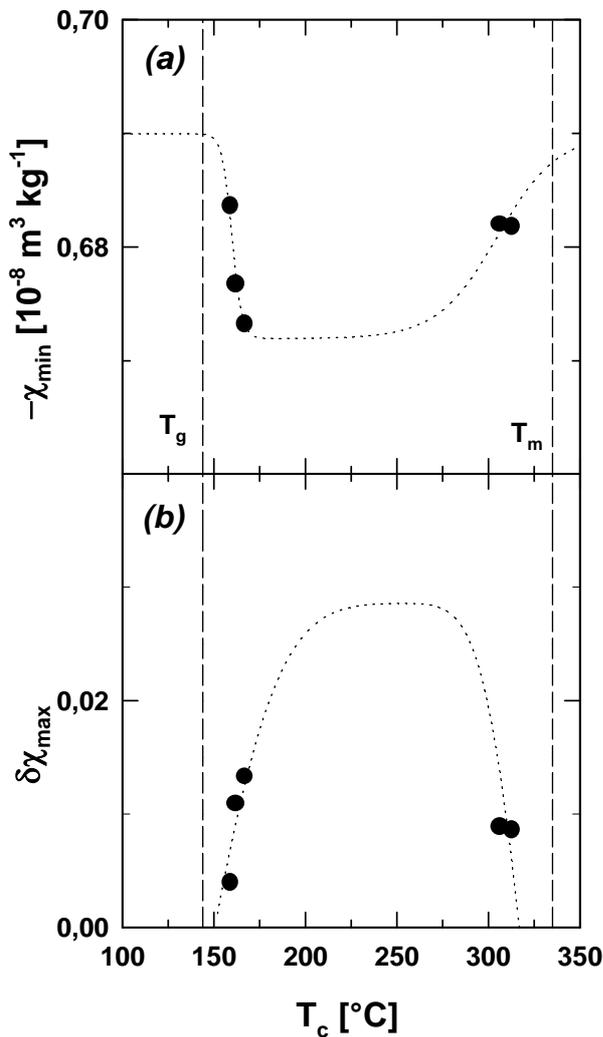


Figura III.2.4: PEEK

(a) variación de susceptibilidad mínima en función de T_c

(b) variación de la cristalinidad en función de T_c

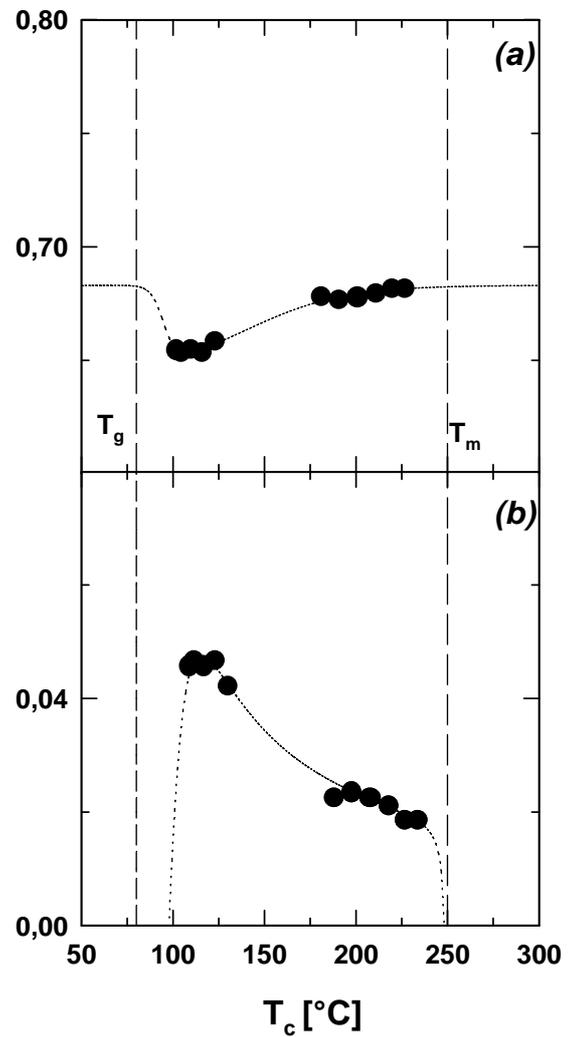


Figura III.2.5: PET

(a) variación de susceptibilidad mínima en función de T_c

(b) variación de la cristalinidad en función de T_c

Por el contrario, en el estudio de PEKK 60/40 volvemos a enfrentarnos con la heterogeneidad del material referida a la orientación preferente del conjunto de grupos aromáticos (capítulo III.1). Por este motivo no es factible comparar los valores absolutos de susceptibilidad de muestras diferentes. La variación de la cristalinidad máxima y de la susceptibilidad mínima en valor absoluto, están representadas en las curvas III.2.6a y III.2.6b respectivamente. Debido a los efectos de reordenación, descritos en el capítulo anterior, cada muestra representa un valor inicial propio de susceptibilidad y la variación de ambos parámetros no aporta información con respecto a la cristalinidad máxima de cada muestra. Ello es debido a que cuando existen fenómenos de orientación su influencia sobre la susceptibilidad es mucho más notable, que la propia variación producida por el mecanismo de cristalización, quedando este segundo proceso totalmente enmascarado por el primero.

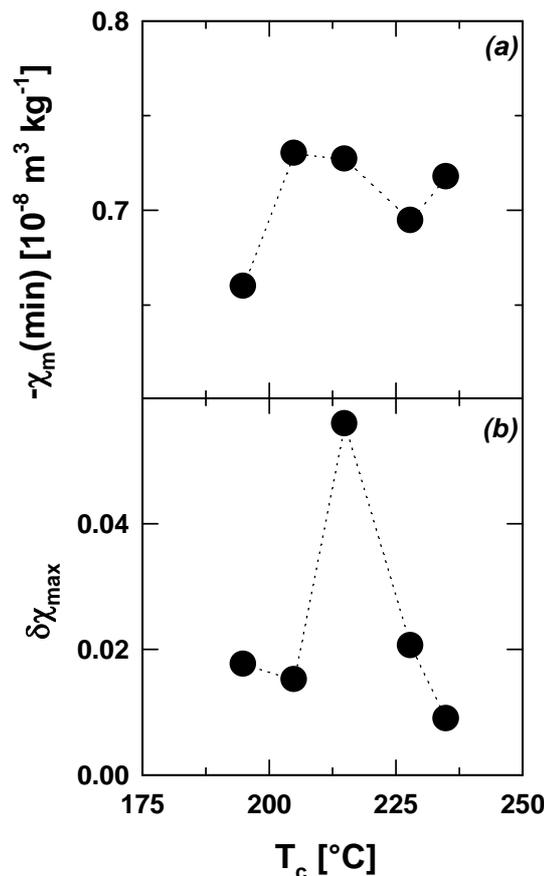


Figura III.2.6: Cristalización desde el estado amorfo, en el caso de PEKK 60/40.

(a) variación de χ en función de T_c

(b) variación de cristalinidad en función de T_c .

III.2.4.2 Cinética de cristalización en poliésteres PEEK, PET y PEKK 60/40

Como ya hemos visto la cristalinidad alcanzada en cada instante es proporcional a:

$$\omega_c(t) \sim \chi(t) - \chi_a \quad \text{III.2.4}$$

Los ajustes según la ecuación de Avrami para cada polímero están representados por líneas continuas en las figuras III.2.1b para PET, III.2.2b para PEKK 60/40, y III.2.3b para PEEK.

La ecuación III.2.1 es equivalente a:

$$\log \left[-\ln \left(1 - \frac{\omega_c(t)}{\omega_c^{\max}} \right) \right] = \log k + n \log t \quad \text{III.2.5}$$

Esta nueva ecuación nos permite hacer una representación lineal, $\log \left[-\ln \left(1 - \frac{\delta\chi(t)}{\delta\chi_{\max}} \right) \right]$ en función de $\log(t)$, mediante la que calculamos las constantes de Avrami n y k (figuras III.2.7a y III.2.7b para el PET, III.2.8 para el PEKK 60/40 y III.2.9 para el PEEK). Los datos calculados de las constantes n y k , y el tiempo medio de cristalización $t_{1/2} = 10^{\frac{\log(\ln 2) - \log k}{n}}$, están recogidos en las tablas III.2.4, III.2.5 y III.2.6. En general, el parámetro n proporciona información sobre la dimensionalidad del crecimiento cristalino^[12].

La dependencia de la constante de velocidad de crecimiento cristalino, k , con la temperatura viene descrita por la ecuación de Turnbull-Fisher^[9].

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} - \frac{\Delta F}{RT} \quad \text{III.2.6}$$

Donde R es la constante de los gases perfectos, E_A representa la energía de activación de transporte de unidades cristalizables a través de la interfase amorfo-cristal, y ΔF es la energía libre de activación.

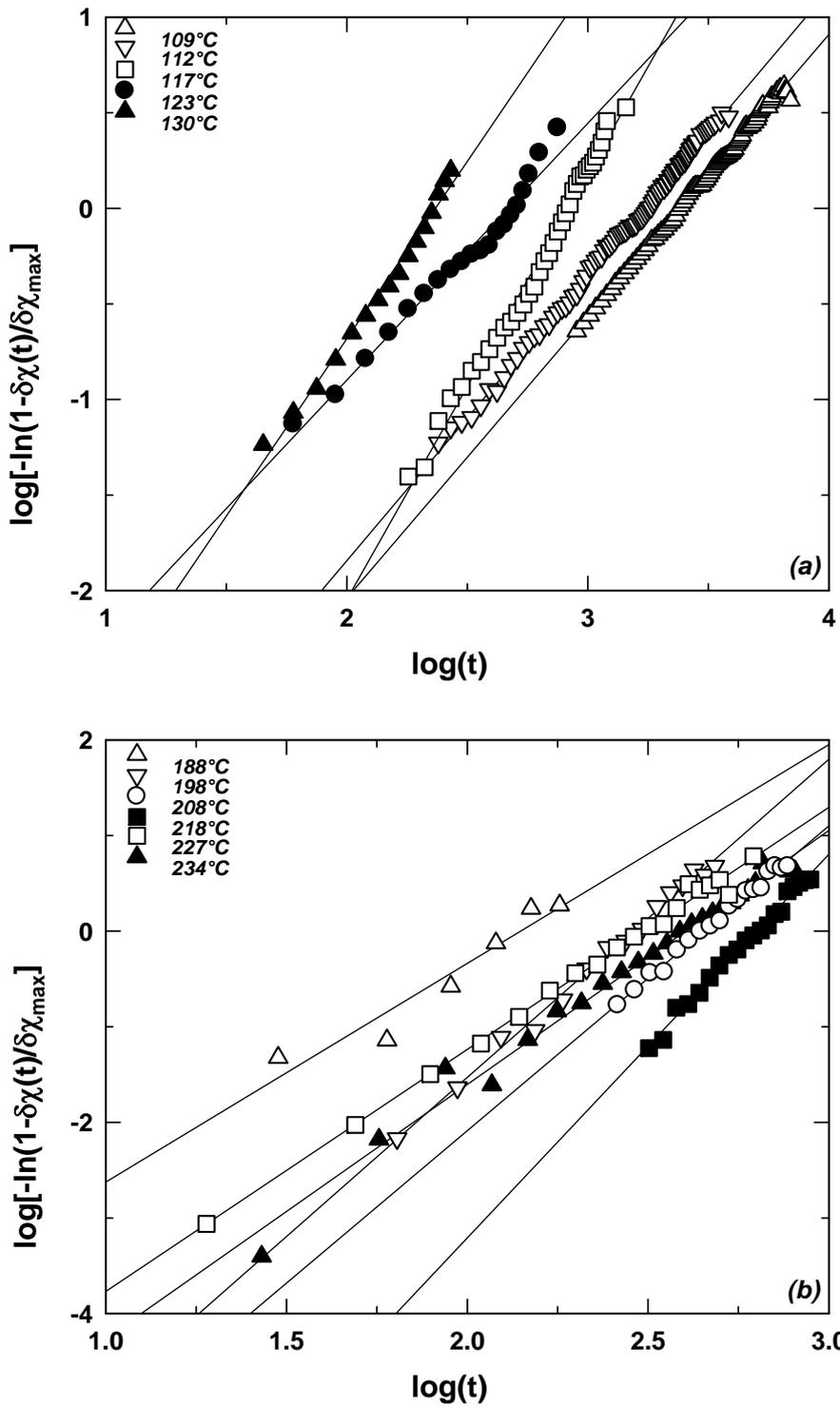


Figura III.2.7: Representación lineal de la ecuación de Avrami para el PET: (a) cristalización desde el estado amorfo, (b) cristalización desde el fundido.

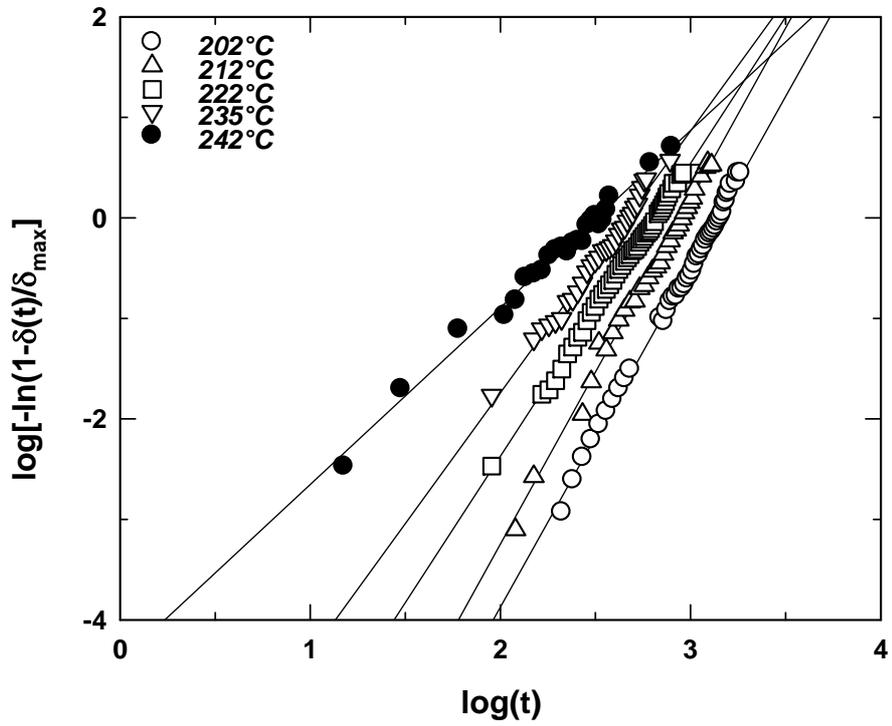


Figura III.2.8: Igual que la figura III.2.7a para PEKK 60/40.

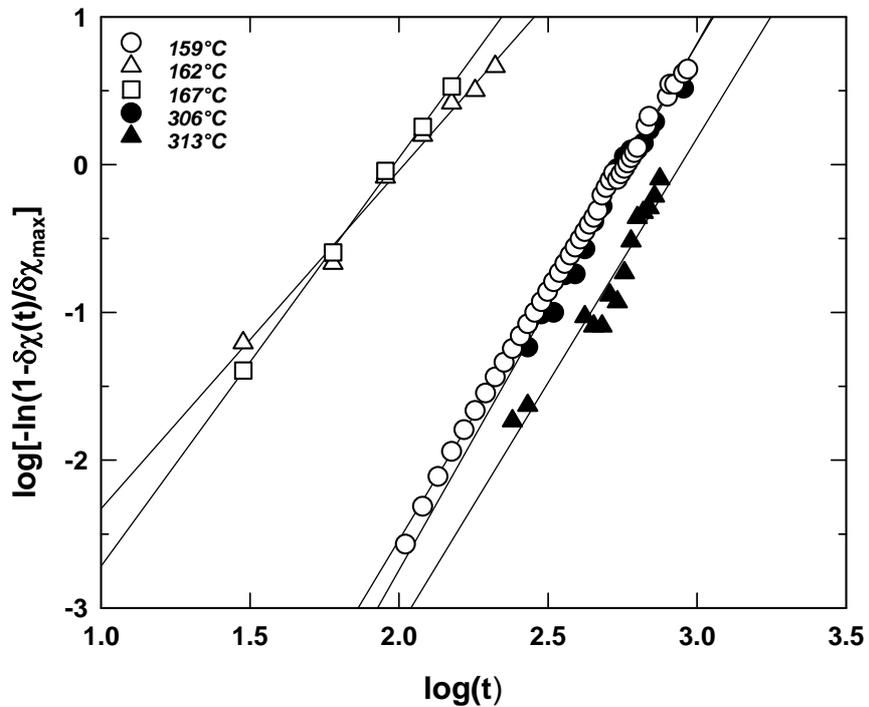


Figura III.2.9: Igual que la figura III.2.7 para PEEK.

En el caso de una cristalización desde el estado fundido, la influencia del término $\frac{E_A}{RT}$ es despreciable si se compara con la energía libre, a causa de la gran movilidad de las cadenas del polímero a temperaturas ligeramente inferiores a T_m . Por lo tanto, el término de la energía libre ΔF es el factor dominante.

T_c (°C)	n	logk	$t_{1/2}$ (s)
202	3.4	-10.64	1249
212	3.4	-10.09	796
222	2.9	-8.20	574
235	2.6	-6.95	409
242	1.8	-4.41	259

Tabla III.2.4: Parámetros de Avrami para el polímero PEKK 60/40, para las distintas temperaturas de cristalización.

T_c (°C)	n	logk	$t_{1/2}$ (s)
159	3.4	-9.25	517
162	2.3	-4.62	89
167	2.8	-5.48	85
306	3.6	-9.87	536
313	3.3	-9.76	795

Tabla III.2.5: Parámetros de Avrami para el polímero PEEK.

T_c (°C)	n	log k	$t_{1/2}$ (s)
109	1.5	-4.98	1930
112	1.5	-4.83	1366
117	2.2	-6.51	704
123	1.3	-3.58	361
130	1.8	-4.39	194
188	2.3	-4.92	120
198	3.3	-8.19	258
208	3.2	-8.46	402
218	4.0	-11.23	586
227	2.5	-6.30	267
234	2.6	-6.92	356

Tabla III.2.6: Parámetros de Avrami para el polímero PET.

Por el contrario, si se cristaliza desde una temperatura superior a la transición vítrea, T_g , el término de la energía libre ΔF es despreciable y la velocidad viene principalmente determinada por el término E_A/RT . Como E_A es independiente de la temperatura, la representación de $\ln(k)$ en función de la inversa de la temperatura nos permite calcular la energía de activación (Figura III.2.10a). Los datos están recogidos en la tabla III.2.7.

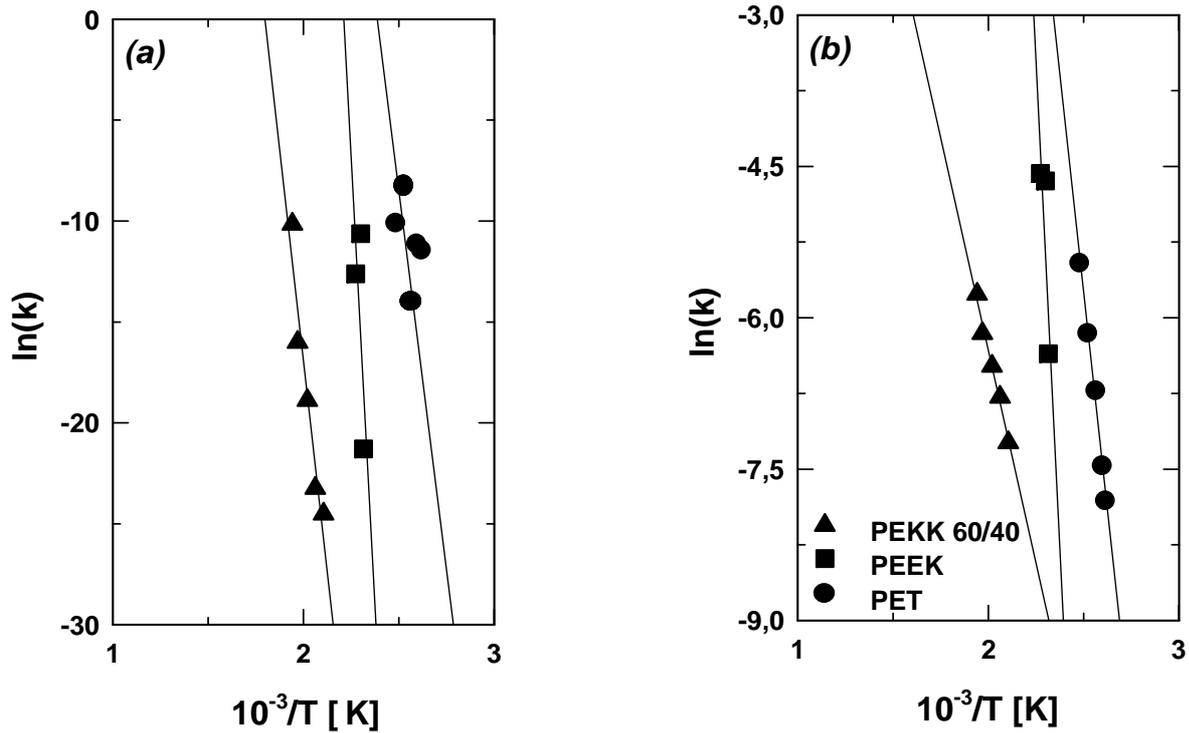


Figura III.2.10: Variación del parámetro de Avrami k en función de la inversa de temperatura: (a) k calculada a partir de la ecuación III.2.1 (b) k calculada a partir de la ecuación III.2.8

III.2.4.3 Discusión

III.2.4.3.i Limitaciones de la técnica de susceptibilidad magnética para el estudio de la cinética de cristalización

Para discutir la validez de la susceptibilidad diamagnética como posible técnica de estudio de la cinética de cristalización, hemos comparado las constantes de Avrami y el tiempo medio de cristalización para el polímero PET con los obtenidos por otras técnicas distintas.

En el caso de la cristalización desde la fase amorfa se hizo una comparación con los datos obtenidos mediante microdureza^[24] y para la cristalización desde el fundido, con los datos de DSC^[29]. Para una cristalización desde el amorfo los datos de susceptibilidad ofrecen una variación de n entre 1.3 y 2.2. Mediante medidas de microdureza n varía entre 2.7 y 3.2, y los valores del parámetro k son además más pequeños que en nuestro caso. Para la cristalización desde el fundido se observa el mismo rango de valores que los

obtenidos por la susceptibilidad, pero con un cierto desplazamiento en la temperatura. Esto podría ser debido a que las muestras investigadas mediante DSC son de menor peso molecular. En la figura III.2.11 aparece la variación del parámetro k en función de la temperatura de cristalización para distintas técnicas experimentales.

Los valores obtenidos por susceptibilidad (línea continua) del tiempo medio de cristalización ofrecen una comparación excelente con los valores obtenidos por otras técnicas (figura III.2.12). En ella se representa el valor de $t_{1/2}$ en función de la temperatura de cristalización. En la comparación de los parámetros k y $t_{1/2}$ entre las diversas técnicas, se destaca el buen acuerdo en la variación de este último parámetro en función de la temperatura de cristalización, aunque con ciertas diferencias en los valores numéricos. Esto es debido a que los parámetros n y k compensan sus posibles errores en el cálculo de $t_{1/2}$, dado que n y k están mutuamente relacionados.

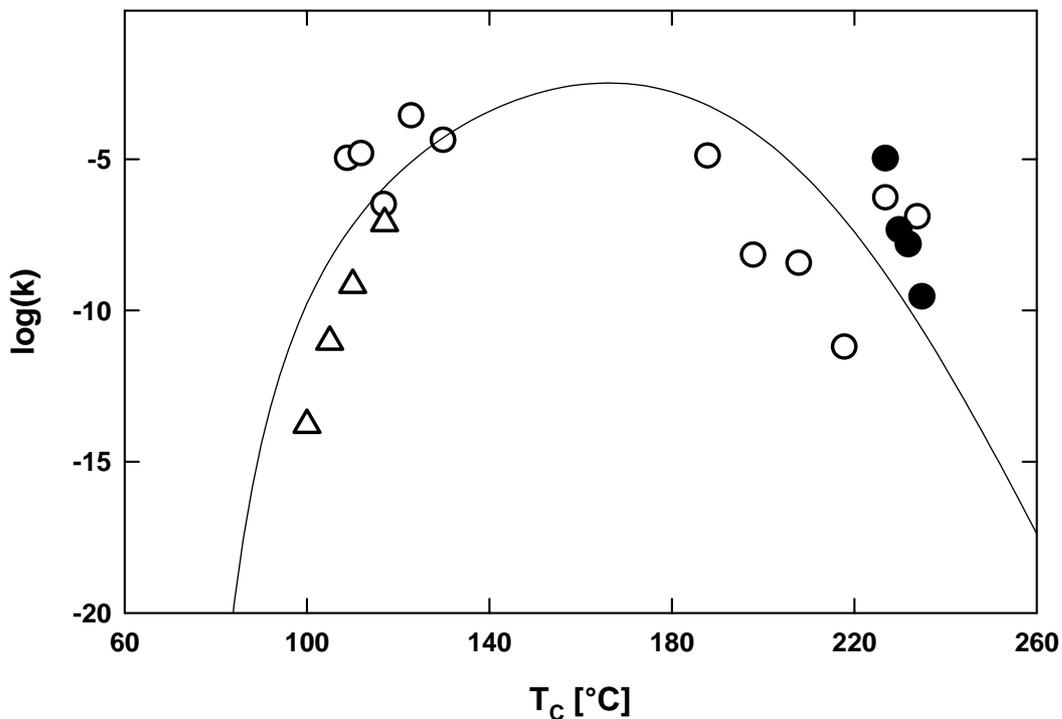
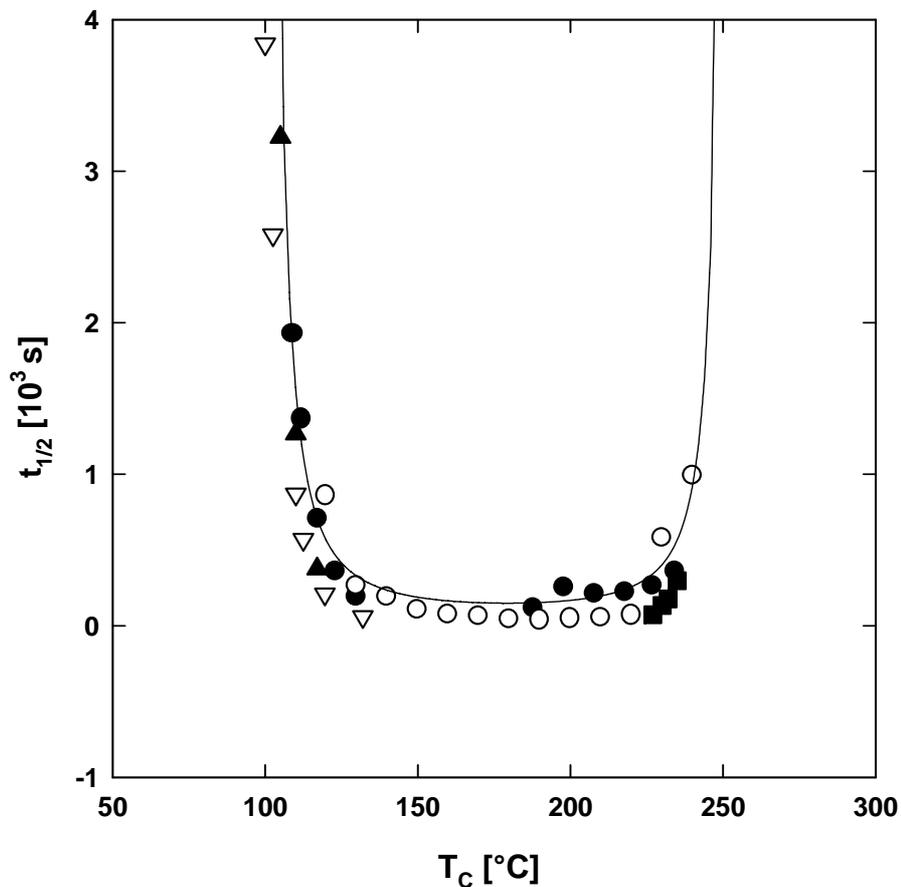


Figura III.2.11: Comparación del parámetro k obtenido a partir de distintos métodos experimentales (círculos abiertos: susceptibilidad; triángulos: microdureza; círculos rellenos: DSC).



- susceptibilidad diamagnética (este trabajo)
- Espectroscopía infrarroja^[30]
- ▲ Microdureza^[24]
- ▽ Transmisión de luz^[31]
- DSC^[29]

Figura III.2.12: representación del tiempo medio de cristalización conseguido con distintas técnicas en función de T_c .

Las energías de activación calculadas en este trabajo están recogidas en la tabla III.2.7.

Para el PET, diversos autores han publicado valores similares a los nuestros: Baltá^[24] ($20.9 \text{ kcal mol}^{-1}$), Cobbs^[30] (20 kcal mol^{-1}), Mayhan^[31] (37 kcal mol^{-1}), Miller^[32] (44 kcal mol^{-1}) Vilanova^[29] ($44 - 72 \text{ kcal mol}^{-1}$). La energía de activación calculada mediante susceptibilidad magnética para el PEEK es igualmente del mismo orden de los valores calculados por Kemmish^[33]

(322 kcal mol⁻¹) y Könneccke^[11] (244.8 kcal mol⁻¹). Se ha de hacer notar la gran dispersión de valores que existe en la literatura sobre energías de activación, dándose incluso el caso de algún trabajo que publica valores muy parecidos de E_A para PEEK y PET^[34].

III.2.4.3.ii Ecuación de Avrami

La ecuación clásica de Avrami III.2.1 proporciona un valor de la constante de velocidad de cristalización, $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}^n}$, que como ya hemos señalado depende del otro parámetro n, siendo sus dimensiones $[k] = s^{-n}$. En la ecuación III.2.6 el término $\frac{E_A}{RT}$ no debe tener dimensiones y no debería depender de las dimensiones de k. Sin embargo, para convertir k de segundos a minutos o viceversa, la misma ecuación se transforma en:

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{RT} \pm n \ln(60) \quad \text{III.2.7}$$

Así pues resulta poco fiable el cálculo de la energía de activación mediante la ecuación III.2.6 con los parámetros obtenidos de la ecuación clásica de Avrami III.2.1, puesto que en la ecuación III.2.7 aparece n que depende de la temperatura.

Algunos autores han propuesto una corrección a la ecuación de Avrami, de la siguiente manera^[35]:

$$\omega_c(t) = \omega_c^{\max} \left(1 - \exp\left(- (kt)^n\right) \right) \quad \text{III.2.8}$$

que es equivalente a:

$$\log \left[- \ln \left(1 - \frac{\omega_c(t)}{\omega_c^{\max}} \right) \right] = n \log k + n \log t \quad \text{III.2.9}$$

lo que nos da: $k = \frac{1}{t_{1/2}} 10^{\frac{\log(\ln 2)}{n}}$ y $[k] = s^{-1}$. Comparando los parámetros

obtenidos mediante la ecuación clásica y la nueva propuesta resulta que, el parámetro n es idéntico, mientras que el parámetro k sufre variaciones considerables. Aplicando lo anterior, el tiempo medio de cristalización sólo experimenta pequeñas variaciones dentro del error experimental, pero la energía de activación varía considerablemente.

La representación gráfica de $\ln(k)$ en función de $1/T$ está en la figura III.2.10b y las energías de activación calculadas mediante esta corrección están recogidas en la tabla III.2.7. Se destaca que son valores más pequeños que los calculados por la ecuación de Avrami clásica y que los valores correspondientes a PET y PEKK 60/40 alteran su orden.

	E_A (kcal mol ⁻¹)	E_A^* (kcal mol ⁻¹)
PET	149.32	35.48
PEKK60/40	167.41	16.83
PEEK	356.37	76.93

Tabla III.2.7: Energías de activación calculadas a partir de la ecuación III.2.6 con los parámetros clásicos de Avrami.

* calculada a partir de la ecuación modificada de Avrami III.2.8.

III.2.4.4 Análisis comparativo en función de la rigidez molecular

Dado que la constante k es proporcional a la velocidad de crecimiento de los cristales, y puesto que después de la corrección, k es independiente de n , resulta conveniente comparar la evolución de k en función de la temperatura para las tres muestras investigada. La figura III.2.13 ilustra la variación de $\log(k)$ en función de T , para los tres polímeros.

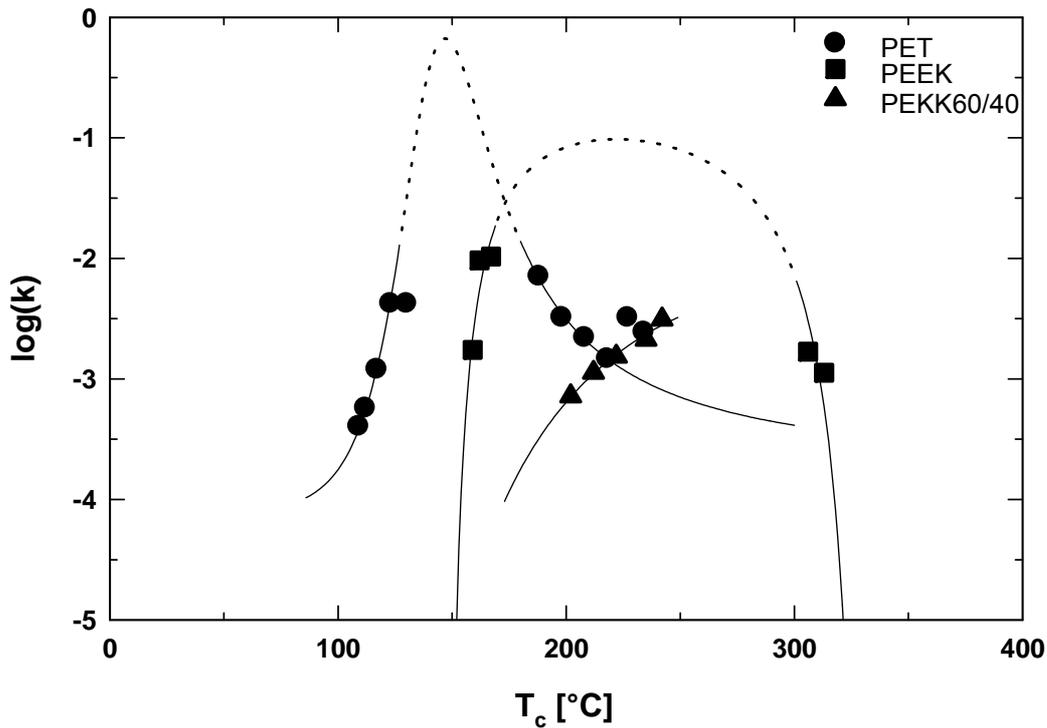


Figura III.2.13: Variación del parámetro de Avrami k calculado a partir de la ecuación III.2.8, en función de la temperatura de cristalización.

Otra manera de representar la velocidad de cristalización, es mediante el valor del inverso de $t_{1/2}$. La figura III.2.14 muestra los valores de $\frac{1}{t_{1/2}}$ en función del subenfriamiento $\Delta T = T_m^0 - T_c$ donde T_m^0 es la temperatura de fusión en equilibrio y T_c la temperatura de cristalización. El valor de T_m^0 está tomado de la referencia^[20]. Gardner^[36] ha realizado un estudio de la cinética de cristalización sobre distintas fracciones de PEKK, y observa que la velocidad de cristalización disminuye con el aumento en el contenido del isómero “meta”. Este proporciona más flexibilidad a la cadena polimérica. En nuestro caso debido a que la energía de activación del PEKK es inferior a la del PEEK, se puede decir que el enlace “meta” confiere más flexibilidad al polímero que el enlace éter. Por lo tanto si tenemos en cuenta la ecuación clásica de Avrami la flexibilidad de las cadenas poliméricas para los tres poliésteres investigados, se podría ordenar según:

$$PET > PEKK > PEEK.$$

Por el contrario si tenemos en cuenta la corrección a la ecuación de Avrami, el orden quedaría alterado de esta forma:

$$\text{PEKK} > \text{PET} > \text{PEEK}.$$

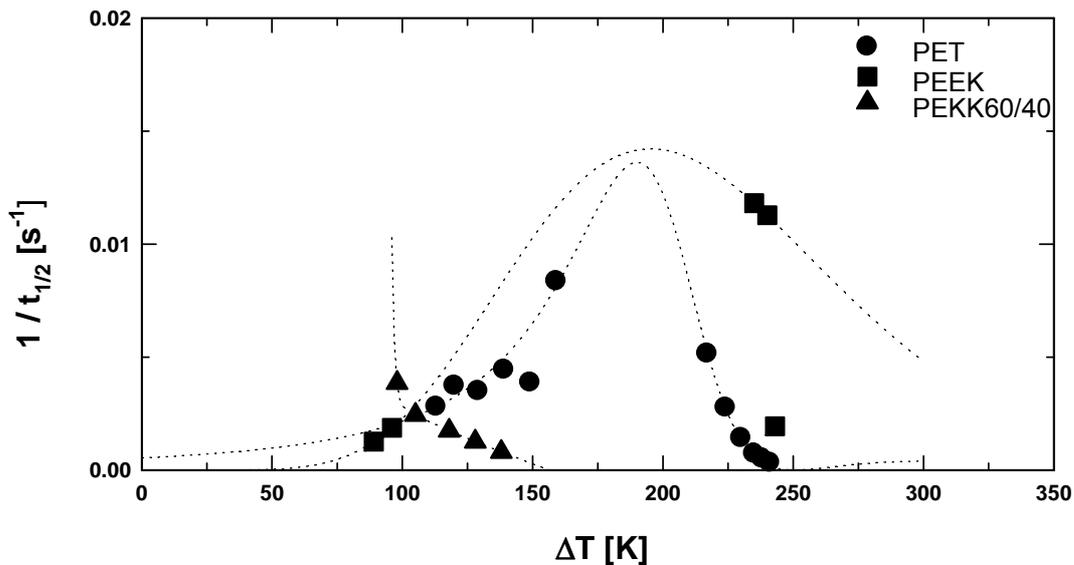


Figura III.2.14: Variación de la inversa del tiempo medio de cristalización en función de subenfriamiento.

III.2.3 Conclusiones

- La medida de susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de tratamiento térmico a una temperatura determinada, puede ser una técnica adecuada, aunque muy laboriosa, para el estudio de la cinética de cristalización. La susceptibilidad también podría aportar información adicional sobre efectos de precrystalización, una vez mejorado el sistema experimental.
- La ecuación de Avrami, una vez modificada para que sus parámetros sean independientes entre sí, permite obtener información fiable de la energía de activación de los distintos sistemas estudiados.
- En el caso del PET los tiempos medios de cristalización obtenidos mediante susceptibilidad magnética concuerdan satisfactoriamente con los obtenidos con otras técnicas experimentales.

- Del análisis de los resultados de susceptibilidad obtenidos se desprende que la flexibilidad de las cadenas moleculares es mayor para PEKK 60/40 que para PET y PEEK.
- Los efectos de reorientación molecular en el poliéster PEKK 60/40, impiden la comparación de los valores de cristalinidad para un tiempo infinito de cristalización. Cada muestra de este poliéster presenta un grado de orientación distinto, lo que influye sobre el valor de susceptibilidad al inicio de cada experimento.

III.3 Transiciones de fase de los copoliésteres P(HB/HN)

III.3.1 Antecedentes

Sin entrar a considerar estados como el plasma o los condensados de Bose-Einstein, tradicionalmente la materia se ha venido clasificando en tres estados fundamentales: el sólido, el líquido, y el gaseoso. Este esquema tampoco es del todo completo puesto que, por ejemplo, algunos materiales orgánicos muestran una o varias fases al pasar del estado sólido al líquido. Las propiedades físicas, así como los elementos de simetría de estas mesofases, son intermedios entre los de un líquido y los de un sólido cristalino. Por esta razón estas mesofases son también conocidas como “cristales líquidos”. En el caso de los materiales poliméricos las unidades repetitivas rígidas, que dan lugar a las propiedades de cristal líquido, se denominan grupos mesógenos.

La fase nemática es una fase que posee orden orientacional de largo alcance mientras que su orden posicional es de un rango muy inferior. La organización de las moléculas está ilustrada en la figura III.3.1. Para moléculas pequeñas, los eje moleculares están alineados mutuamente en relación a un único vector director \mathbf{n} , pero no hay un orden posicional de largo alcance que pueda contribuir a la formación de una red cristalina.

Este sencillo modelo puede ser extendido al caso de polímeros introduciendo el concepto de cadenas largas. En este caso, la distribución de la orientación de los distintos ejes moleculares alrededor del vector director estará más restringida por lo que el grado de orden debería ser globalmente mayor. Sin embargo, en la práctica el grado de orden inducido por campos externos en un sistema polimérico es sensiblemente menor que en sistemas de bajo peso molecular debido a la menor movilidad molecular.

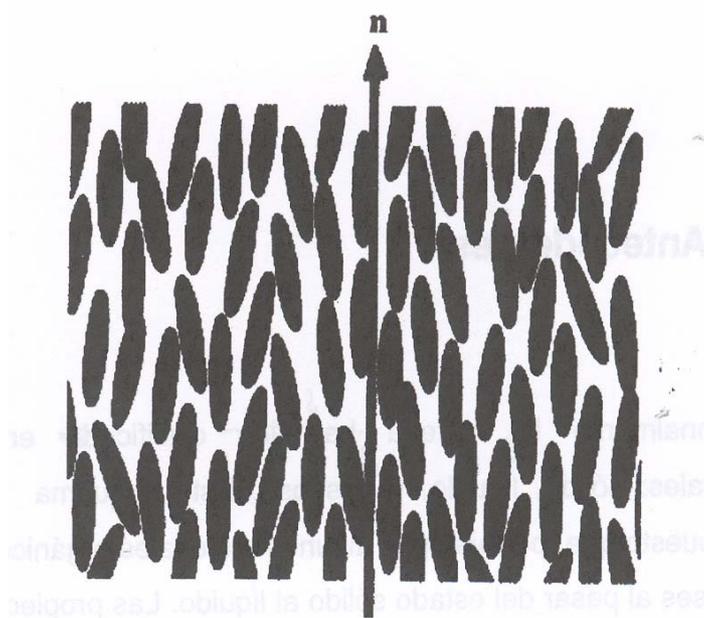


Figura III.3.1: Esquema de la fase nemática para sistemas de bajo peso molecular.

El grado de orientación de las cadenas moleculares en la dirección paralela al vector director \mathbf{n} no es perfecta, por lo que se define un parámetro S que lo cuantifica de la siguiente manera :

Tomando \mathbf{n} en el eje Z de un sistema de referencia determinado, definimos la dirección de una cadena molecular mediante un vector unitario \mathbf{a} caracterizado por sus ángulos polares.

$$\begin{cases} a_x = \text{sen}\theta\cos\phi \\ a_y = \text{sen}\theta\text{sen}\phi \\ a_z = \cos\theta \end{cases}$$

El estado de orden de las cadenas moleculares puede ser descrito por una función de distribución $f(\theta,\phi)d\Omega$ que representa la probabilidad de encontrar las cadenas en un pequeño ángulo sólido $d\Omega = \text{sen}\theta d\theta d\phi$, alrededor de (θ,ϕ) .

Definimos el parámetro de orden S :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle d\Omega$$

que coincide con la función de orientación de Hermans descrita en la parte experimental y que dependiendo de la alineación de las cadenas moleculares toma los siguientes valores:

- Para $\begin{cases} \theta = 0 \\ \theta = \pi \end{cases}$ (alineación paralela de las cadenas moleculares al vector director), $\cos\theta = \pm 1$ y $S = 1$
- Para $\theta = \pi/2$ (alineación perpendicular) $S = -1/2$.
- Para una orientación al azar ($f(\theta)$ es independiente de θ) entonces $\langle \cos\theta \rangle = 1/3$ y $S = 0$.

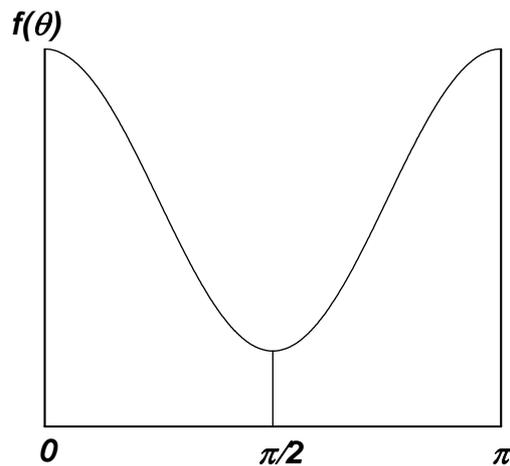


Figura III.3.2: Función de distribución $f(\theta)$ en la fase nemática.

Nuestro objetivo en la última parte de esta Tesis Doctoral es estudiar las transiciones de fase: cristalina-nemática y nemática-isotrópica de una serie de copoliésteres de P(HB/HN)(capítulo III.3), así como la relajación de la orientación de las moléculas en dichas fases en función del tiempo de permanencia (capítulo III.4) y la posible orientación de las moléculas mediante el campo magnético a alta temperatura (capítulo III.5). Es sabido que estos materiales mantienen una fase anisotrópica por encima del intervalo de fusión, que podemos identificar como una fase nemática^[37].

En el presente capítulo, las muestras iniciales semicristalinas de P(HB/HN) poseen una cierta orientación uniaxial, como demuestran los resultados de difracción de rayos X. Estos materiales se han caracterizado también mediante la medida de la susceptibilidad diamagnética obtenida a temperatura ambiente en la dirección perpendicular al vector director \mathbf{n} , y por medio de la función de orientación de Hermans y del tamaño de coherencia cristalina calculados a partir de los diagramas de difracción de rayos X. Todos estos resultados iniciales están resumidos en la tabla III.3.1.

HBA/HNA	$\Delta\chi$ ($10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	S_0	D_{hkl} (nm)
30/70	0.30	0.28	7.00
58/42	0.27	0.30	4.26
75/25	0.19	0.32	6.51

Tabla III.3.1: Características estructurales iniciales a temperatura ambiente de los copoliésteres P(HB/HN) estudiados.

III.3.2 Estudio del parámetro de orden en función de la temperatura mediante radiación sincrotrón

III.3.2.1 Descripción y resultados

En primer lugar se ha caracterizado la orientación molecular de los copoliésteres P(HB/HN) mediante la variación del parámetro de orden S en función de la temperatura utilizando difracción de rayos X obtenida de una fuente de radiación sincrotrón^[38]. Las muestras se situaron de manera que el vector director \mathbf{n} fuera perpendicular al haz incidente. Cada experimento se

empezó a $T = 30^{\circ}\text{C}$. En el caso de los copolímeros 75/25 y 58/42, se utilizaron dos velocidades de calentamiento: un grado por minuto y 1/3 de grado por minuto.

a) Copoliéster 58/42

En la figura III.3.3 se recoge la variación del parámetro de orden S y del tamaño de coherencia cristalina D_{hkl} en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A partir de la temperatura ambiente, el parámetro S se mantiene sin variación hasta un intervalo de temperatura anterior a la fusión (250°C) en donde parece experimentar un acusado mínimo. A continuación existe una amplia zona donde S recupera el valor inicial, para posteriormente disminuir hasta alcanzar un valor de 0.2.

El tamaño de coherencia cristalina, por su parte, parece seguir un comportamiento antagónico con respecto a S : es decir, el aumento en el valor de uno de estos parámetros se corresponde, en el mismo intervalo de temperatura, con la disminución en el otro y viceversa. Es de destacar la espectacular subida y bajada experimentada que se atisba para D_{hkl} a aproximadamente 245°C .

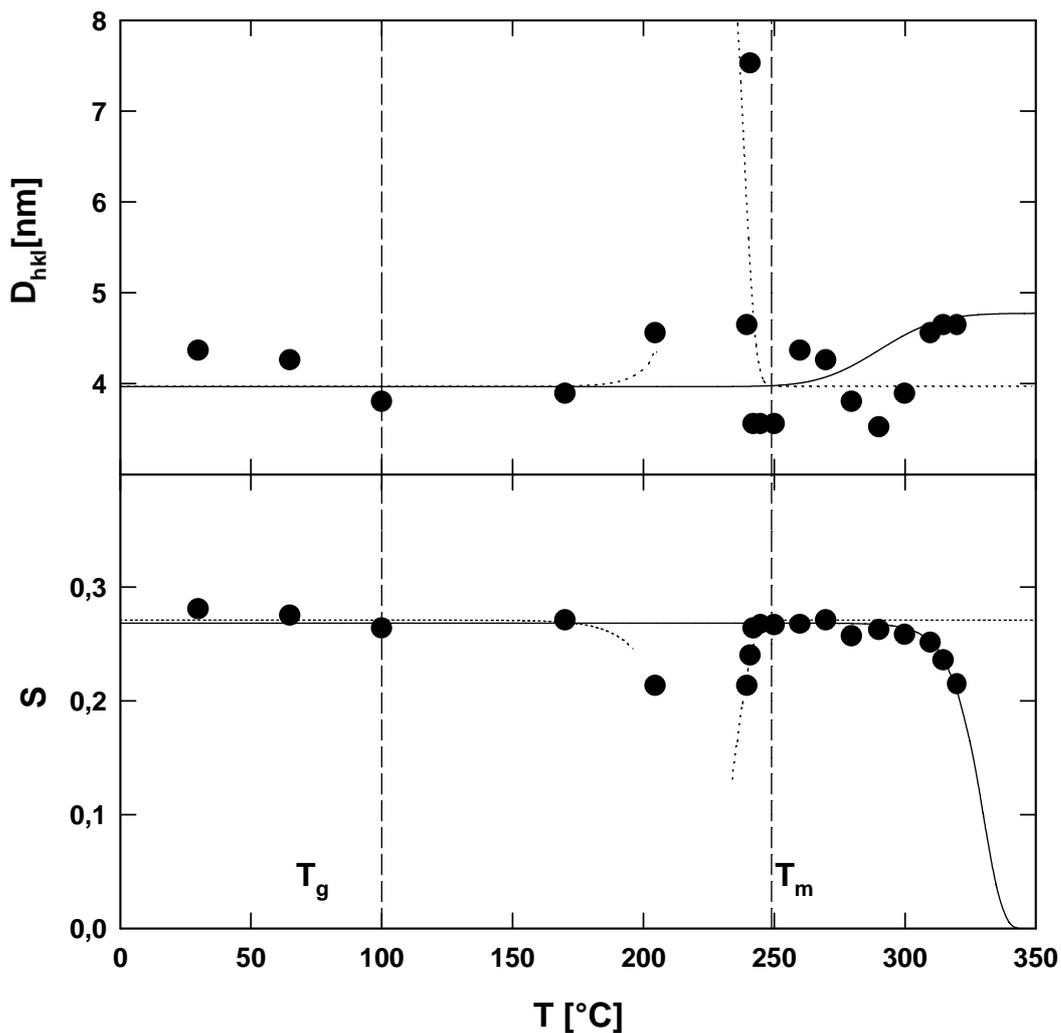


Figura III.3.3: Variación del parámetro de orden S y del tamaño de coherencia cristalina D_{hkl} en función de la temperatura T , para una velocidad de calentamiento de 1 grado por minuto para el copoliéster 58/42.

Con objeto de aclarar este punto, se realizaron medidas más detalladas a una velocidad de calentamiento menor ($1/3^\circ$ por minuto). Los nuevos resultados (figura III.3.4) efectivamente reflejan tanto el máximo en D_{hkl} como el correspondiente estrecho mínimo del parámetro de orden S . En este caso el valor alcanzado en el mínimo es de $S=0.08$ para una temperatura $T=245^\circ\text{C}$. La inmediata subida alcanza un valor similar al valor inicial ($S=0.33$ a $T=247^\circ\text{C}$). Al final del experimento, a $T=280^\circ\text{C}$, el parámetro de orden S es del orden de 0.15.

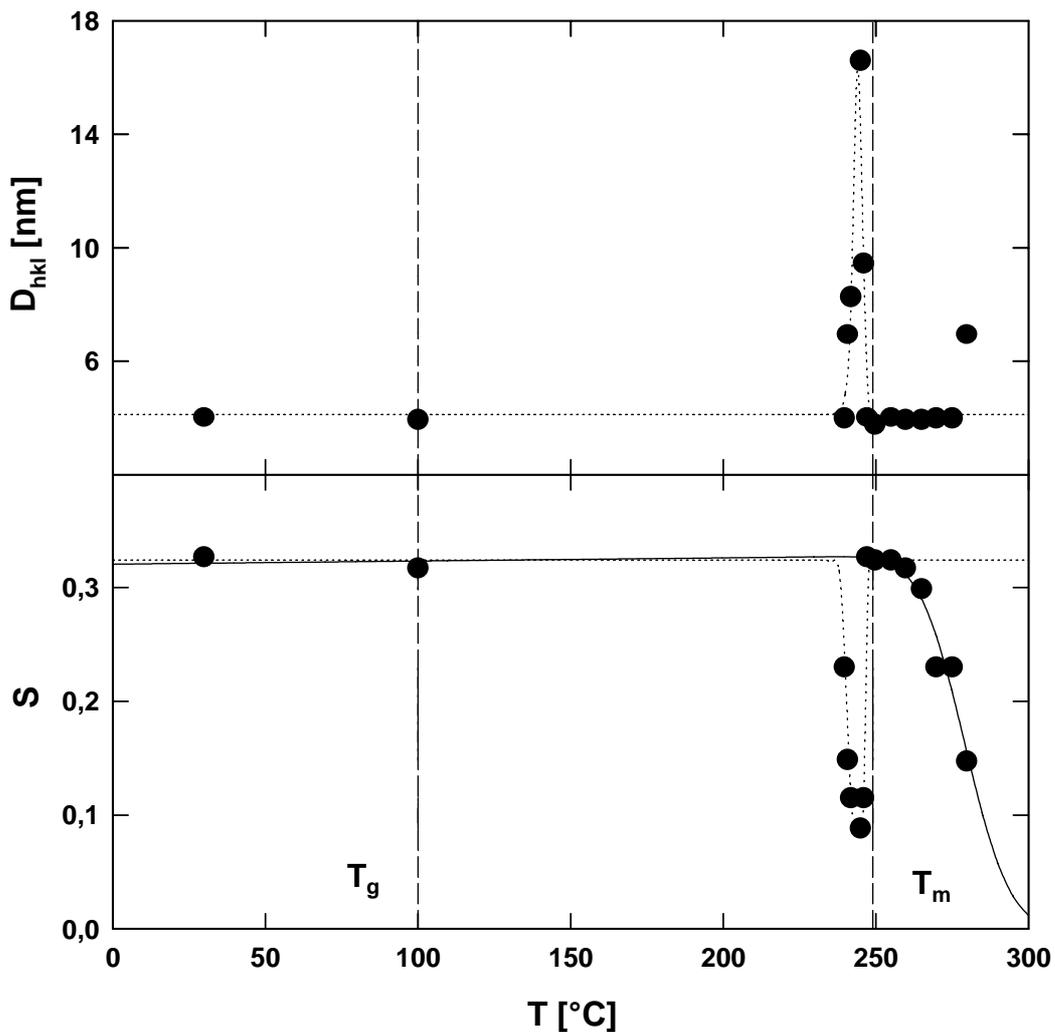


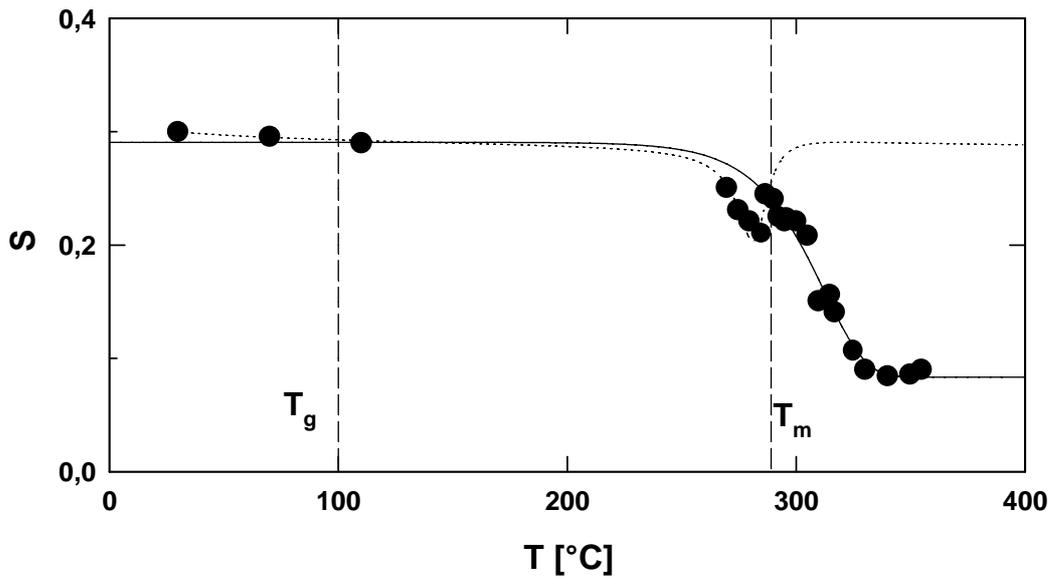
Figura III.3.4: Variación del parámetro de orden S y del tamaño de coherencia cristalina D_{hkl} en función de la temperatura T , para una velocidad de calentamiento de $1/3$ de grado por minuto para el copoliéster 58/42.

b) Copoliésteres 75/25 y 30/70

Para los copoliésteres 75/25 (figura III.3.5) y 30/70 (figura III.3.6) se observa un comportamiento similar. Es decir, el parámetro S se mantiene constante o disminuye ligeramente hasta una temperatura cercana al punto de fusión. Después se observa un mínimo seguido por una bajada hacia valores muy inferiores al valor inicial. En estos dos casos, sin embargo, no se detecta una variación tan notable como en el caso del 58/42.

De forma general, la variación del parámetro de orden S con la temperatura en los tres copoliésteres parece responder a una variación sigmoïdal decreciente (línea continua), sobre la que se superpone un mínimo (línea de puntos) hasta aproximadamente alcanzar el final del intervalo de fusión.

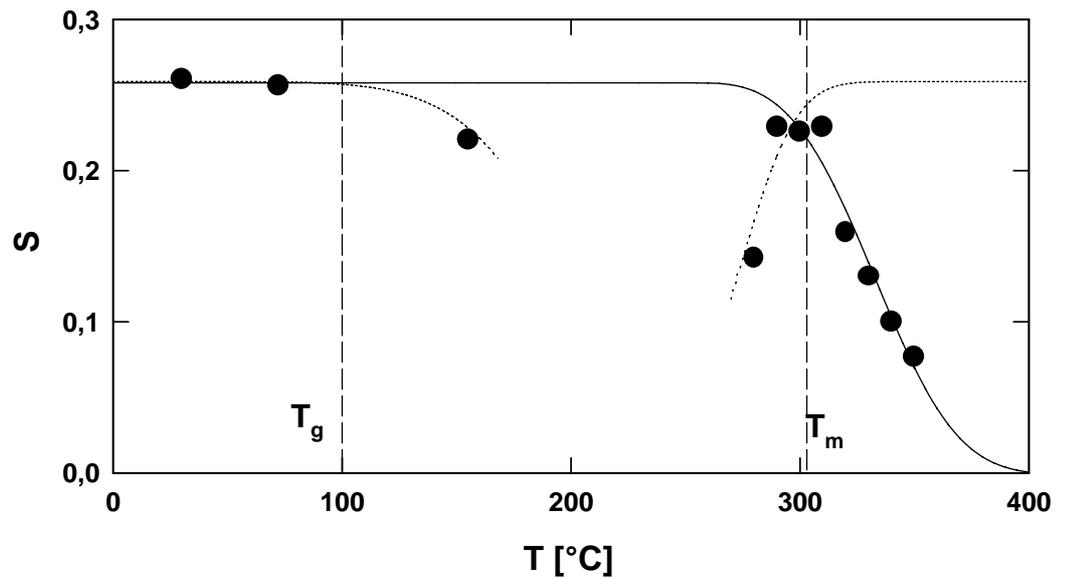
Dicho mínimo, veremos más adelante, parece estar relacionado con la fracción cristalina del material.



Fig

Figura III.3.5: Variación del parámetro de orden S en función de la temperatura T para el P(HB/HN) 75/25, para una velocidad de calentamiento de un grado por minuto.

Figura III.3.6: Variación del parámetro de orden S en función de la temperatura T para el P(HB/HN) 30/70, para una velocidad de calentamiento de un grado por minuto.



III.3.2.2 Discusión

Para la discusión de los resultados vamos a definir cuatro intervalos de temperatura: un primer intervalo que comprende temperaturas inferiores a T_g , el segundo entre T_g y una temperatura próxima a T_m , un pequeño intervalo de transición alrededor de T_m y por último el intervalo que incluye la fase nemática y la posterior isotropización.

En el primer intervalo, por estar por debajo de la transición vítrea, la movilidad de las moléculas, está muy restringida y no hay efectos apreciables.

En el segundo intervalo, con temperaturas superiores a T_g , la movilidad en la fase amorfa (más de 70% del material) aumenta y con ello los vectores directores n , que definen la orientación de los pequeños cristales, pueden sufrir pequeñas reorganizaciones con respecto a su dirección inicial al estar inmersos en dicha fase amorfa móvil. Estas reorganizaciones locales aumentan con la temperatura pudiendo hacer disminuir de forma leve el parámetro de orden. Al mismo tiempo, el tamaño de coherencia cristalina permanece constante o sufre un cierto incremento debido a procesos de recocido.

El tercer intervalo que define la transición a la fase nemática, está caracterizado por la progresiva fusión de los pequeños cristales existentes, que actuaban como puntos de fijación de la estructura global. Su desaparición favorece el establecimiento de un nuevo equilibrio molecular de mínima energía, que en este caso se consigue con mayores dominios dentro de la fase mesomórfica. Así el tamaño de coherencia experimenta un brusco aumento, de forma paralela a un decremento en el parámetro de orden (figura III.3.5). Esto se puede explicar dado que los dominios no tienen contacto directo entre sí y están separados por fronteras que son paredes estrechas donde la orientación molecular cambia rápidamente^[39]. Un ligero incremento de temperatura provoca una rápida reorganización de los dominios dado que sus fronteras sólo contemplan diferencias en la orientación molecular y no necesitan una gran energía térmica para fundirse. Ello deja libertad a los dominios para interactuar y orientarse en la dirección de mínima energía.

En el cuarto intervalo, la energía térmica es suficiente para que surjan rápidamente nuevos dominios independientes que adoptan distintas orientaciones, con lo que el parámetro de orden S disminuye de forma gradual con la temperatura hasta alcanzar la isotropización de la muestra.

Prescindiendo de los procesos de reorganización y fusión cristalina hemos ajustado los datos experimentales de desorientación de los cristales y de los dominios nemáticos con la siguiente ecuación sigmoïdal (los datos están en la figura III.3.7):

$$S = S_0 \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left[-\left(\frac{T - T_{\text{inf}}}{\delta T}\right)\right]}\right] \quad \text{III.3.1}$$

donde S_0 es el parámetro de orden al inicio del experimento, T_{inf} es el punto de inflexión y δT es la anchura.

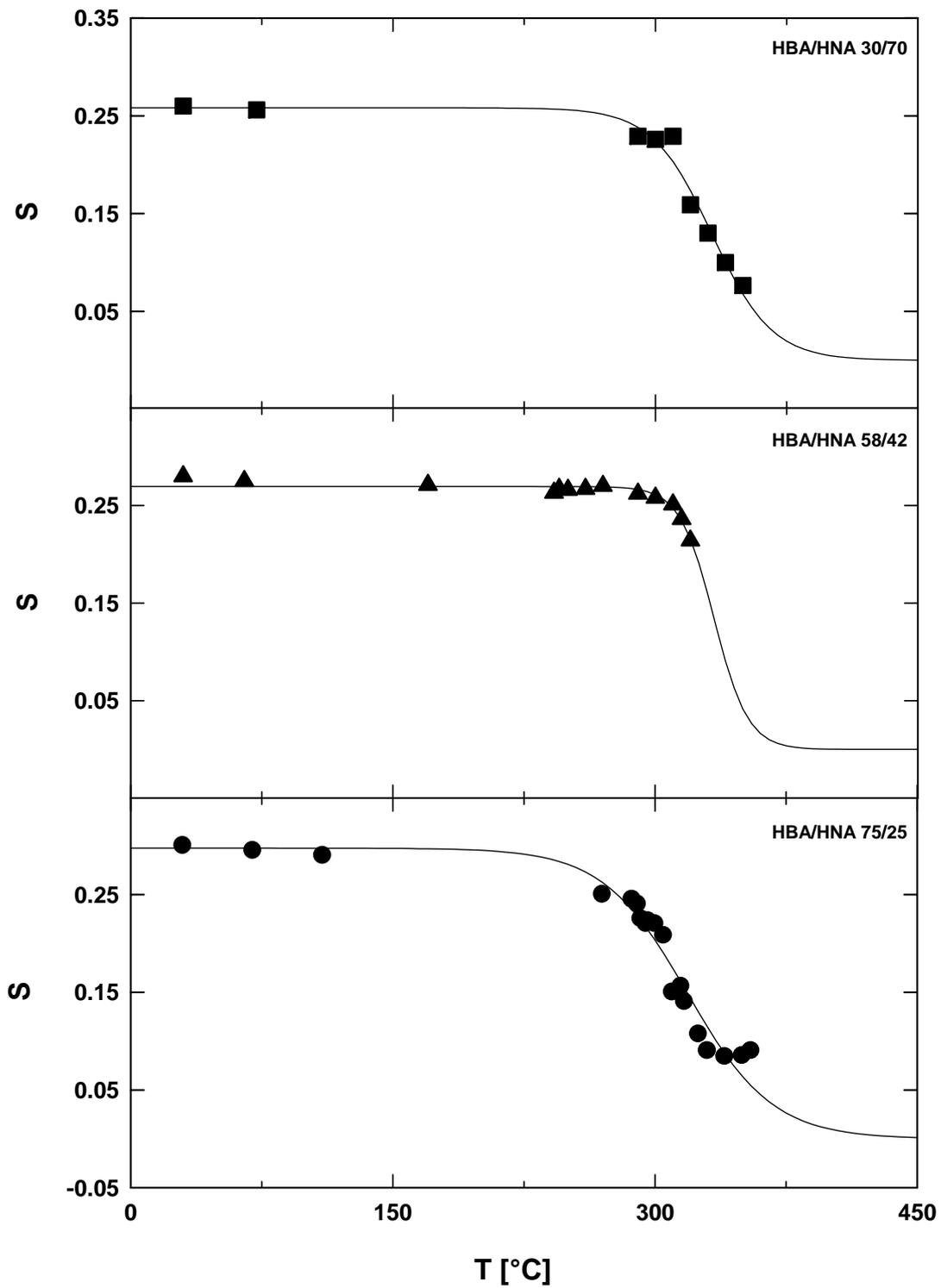


Figura III.3.7: Ajuste de los datos experimentales de los tres copoliésteres P(HB/HN) mediante la ecuación III.3.1 y para una velocidad de un grado por minuto.

III.3.3 Variación de la anisotropía diamagnética en función de la temperatura

III.3.3.1 Resultados

Mediante el método de Faraday^[40], se ha estudiado el comportamiento térmico de la susceptibilidad diamagnética de los copoliésteres 75/25, 58/42 y 30/70, medida en la dirección perpendicular a las cadenas moleculares. El rango de temperaturas investigado para cada compuesto viene dado en la siguiente tabla:

HBA/HNA	T_i (°C)	T_f (°C)
30/70	200	400
58/42	200	360
75/25	200	340

Tabla III.3.2: Temperaturas iniciales y finales de las medidas de anisotropía magnética de los copoliésteres P(HB/HN).

Como temperatura inicial T_i , se eligió una temperatura común a los tres copoliésteres comprendida entre la temperatura de transición vítrea T_g y las temperaturas de fusión T_m . La recogida de datos se finalizó a una cierta temperatura T_f donde el valor de la susceptibilidad es constante. Para cada compuesto se hizo un ciclo de calentamiento a intervalos de 10°C, permaneciendo 5min en cada temperatura. Una vez medida la susceptibilidad diamagnética, se calcula el valor de la anisotropía magnética $\Delta\chi$, tomando como valor isotrópico el valor de la susceptibilidad en T_f y como χ_{\perp} el valor inicial de la susceptibilidad.

Para los tres copoliésteres y para temperaturas inferiores a la temperatura de fusión la anisotropía es prácticamente constante. En las cercanías de T_m , la anisotropía disminuye describiendo en los tres casos curvas sigmoidales, (figura III.3.8).

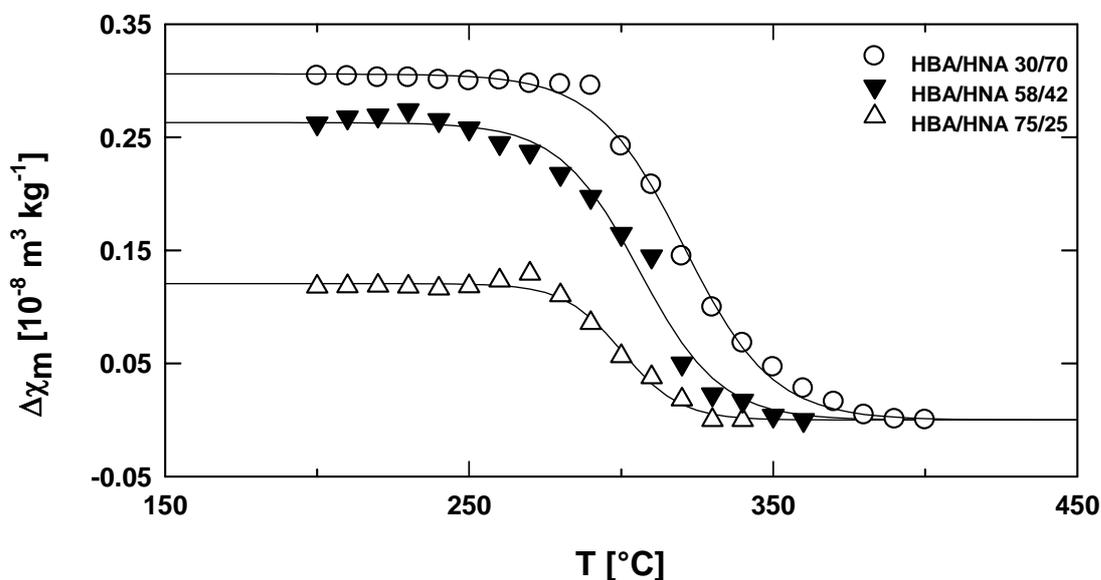


Figura III.3.8: Variación de la anisotropía diamagnética $\Delta\chi$ de los copoliésteres P(HB/HN) en función de la temperatura. Las líneas continuas corresponden al ajuste con la ecuación (III.3.1).

III.3.3.2 Discusión

El valor de la anisotropía resulta ser siempre positivo debido a que los valores de χ_{\perp} son mayores que los de χ_{\parallel} . Esto es consecuencia de la contribución al diamagnetismo de los electrones π que se encuentran deslocalizados en el plano de los anillos aromáticos y que contribuyen predominantemente al diamagnetismo perpendicular a las cadenas.

La anisotropía diamagnética del copoliéster 75/25 es del orden del 42 % del valor de la anisotropía del copoliéster 30/70 y del 47% del valor de la anisotropía del copoliéster 58/42. La anisotropía diamagnética aumenta pues con el contenido en anillos naftalénicos de acuerdo con los cálculos teóricos.

Hemos ajustado los datos experimentales de la variación de la anisotropía magnética de los tres copoliésteres utilizando la misma ecuación sigmoideal que la aplicada anteriormente para los datos del parámetro de orden (ecuación III.3.1). Los resultados obtenidos están representados en forma de líneas continuas en la figura III.3.8.

III.3.3.3 Comparación de resultados mediante las técnicas de susceptibilidad y difracción de rayos X

En primer lugar, en las medidas magnéticas es de destacar la ausencia de los mínimos en el parámetro de orden observados por difracción de rayos X. Ello es debido a que la contribución de la fracción cristalina es dominante en los datos de difracción, mientras que para la susceptibilidad sólo representa una mínima parte del total. Prescindiendo pues de la mencionada reorganización asociada a la fusión de los cristales, vamos a comparar la variación experimentada por el resto del material en su conjunto.

En la figura III.3.9 aparecen representadas las curvas de ajuste de la susceptibilidad de la ecuación III.3.1 y las de difracción de rayos X (figura III.3.7) de los copoliésteres 30/70, 58/42 y 75/25. El eje de temperaturas es común para ambas técnicas experimentales, mientras que el eje de ordenadas que representa la anisotropía y el parámetro de orden S , tiene unidades arbitrarias para que coincidan los valores extremos. Es significativo que la variación con la temperatura de la anisotropía tiene un comportamiento muy similar al del parámetro de orden S . Así, en el caso del copolímero 30/70, la anisotropía $\Delta\chi$ y el parámetro de orden S inician su variación a temperaturas muy próximas y ambas magnitudes se estabilizan a una misma temperatura. En el caso del 58/42, $\Delta\chi$ sufre cambios a temperaturas inferiores a las del parámetro de orden S alcanzando de nuevo la saturación a la misma temperatura. Para el copolímero 75/25, S registra cambios a temperaturas inferiores a la temperatura en que $\Delta\chi$ empieza a variar, y se saturan a la misma temperatura.

En la tabla III.3.3 se recogen los puntos de inflexión correspondientes a las curvas de ajuste de anisotropía magnética y del parámetro de orden. En todos los casos, la variación de la anisotropía magnética presenta un punto de inflexión a temperatura más baja que el correspondiente a la variación de S .

La conclusión es que, la presencia del campo magnético dispuesto de una manera perpendicular al director \mathbf{n} , parece provocar una aceleración en el proceso de relajación. De igual forma la temperatura de transición a la fase isotrópica, definida por la ausencia de anisotropía magnética, es menor que la correspondiente en ausencia de campo (Figura III.3.10).

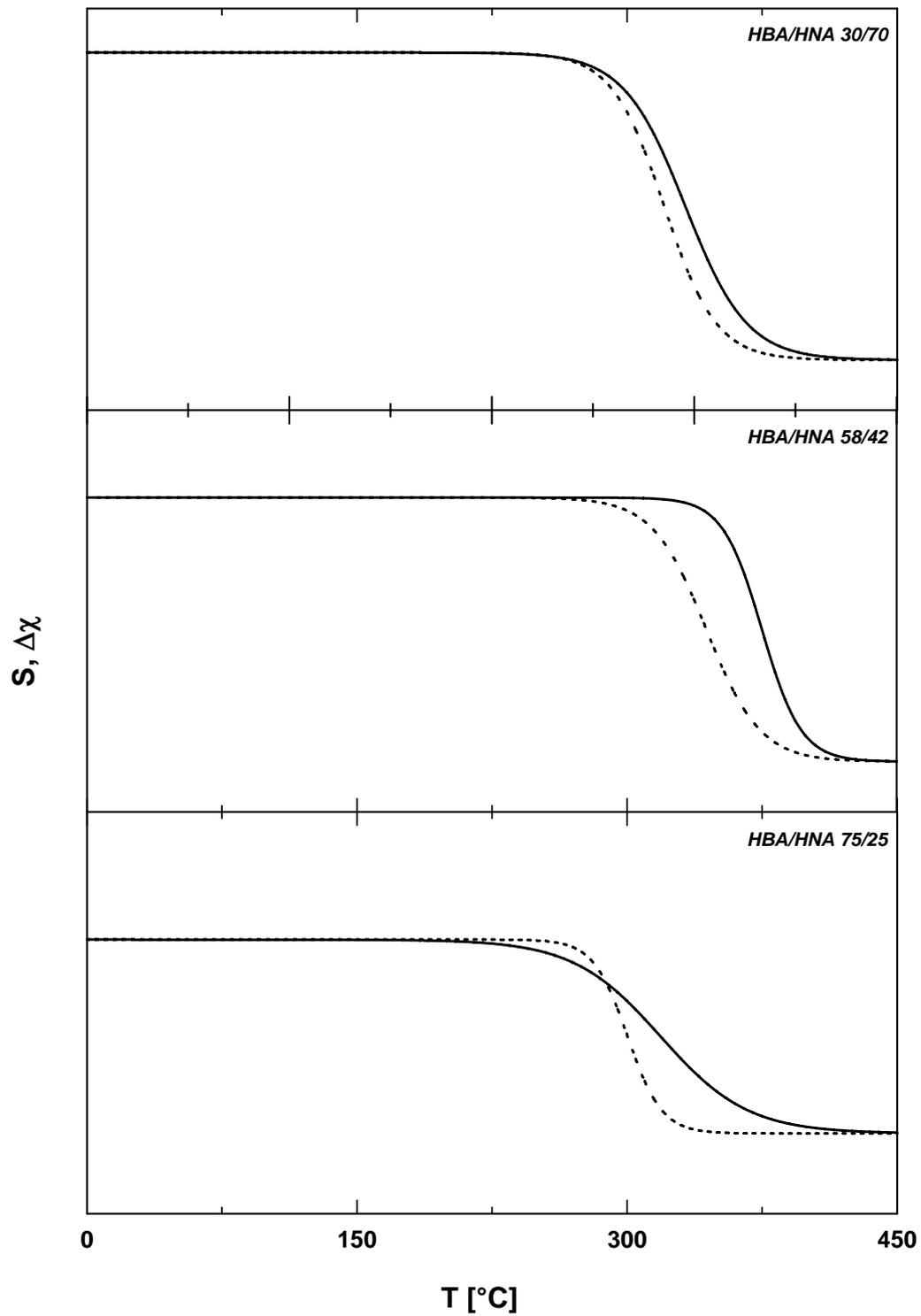


Figura III.3.9: Ajustes obtenidos mediante la ecuación III.3.1 a los datos experimentales de los tres copoliésteres. Línea continua: ajuste del parámetro de orden; línea a trazos: ajuste de la variación de la anisotropía magnética.

HBA/HNA		30/70	58/42	75/25
$\Delta\chi$	$T_{inf} (^{\circ}C)$	320	306	300
	$\delta T (^{\circ}C)$	14.5	13.3	9.5
S	$T_{inf} (^{\circ}C)$	332	333	319
	$\delta T (^{\circ}C)$	17.8	9.7	24.2

Tabla III.3.3: Puntos de inflexión y anchura media de las curvas que ajustan los datos experimentales de la anisotropía $\Delta\chi$ y del parámetro de orden S .

III.3.4 Discusión general

III.3.4.1 Transición sólido-nemático

Existen varios modelos que intentan caracterizar la diferencia básica entre los estados sólido y líquido y evaluar su complejo cambio termodinámico^[41]. Se puede afirmar que ninguna teoría ha sido capaz de dar descripciones cuantitativas satisfactorias del proceso de fusión. El modelo que tiene más éxito ha sido sin duda el de Lennard-Jones y Devonshire^[42,43], corregido después por Pople y Karasz^[44,45]. Para ciertas condiciones la teoría predice la existencia de dos transiciones, donde la “fusión posicional” precede a la “fusión rotacional”, lo que da lugar a una fase intermedia similar a una fase nemática, en la cual existe orden orientacional pero no orden posicional.

Desde un punto de vista teórico podemos atribuir los resultados experimentales de variación de S de las figuras (III.3.3, III.3.5 y III.3.6) a que los dominios con orden orientacional son grandes. Hay que tener en cuenta además que en nuestro sistema existen discontinuidades en forma de pequeñas regiones aisladas con orden posicional (nanocristales). Debido a la gran movilidad cerca de la temperatura de fusión, estos dominios tienden a orientarse de una manera aleatoria. Después de la fusión del orden posicional,

las interacciones moleculares (sobre todo el término repulsivo) hacen que los dominios busquen una nueva posición de mínima energía que es la posición paralela y el orden orientacional aumenta. Por último si se sigue aumentando la temperatura se llega a la segunda transición que es la transición nemático-isotrópico.

III.3.4.2 Transición nemático-isotrópico

Basándonos en la teoría de Maier-Saupe^[46,47,48], la variación de la energía libre es^[47]:

$$\Delta G = -N_A kT \left\{ \frac{uS(S+1)}{2kT} - \log \int_0^1 \exp \left[\frac{3uS \cos^2 \theta}{2kT} \right] d(\cos \theta) \right\} \quad \text{III.3.2}$$

siendo la función de partición Z para una molécula:

$$Z = \int_0^1 \exp \left(\frac{3uS \cos^2 \theta}{2kT} \right) d(\cos \theta) \quad \text{III.3.3}$$

donde:

N_A es la constante de Avogadro

k es la constante de Boltzman

u es el parámetro, independiente de la temperatura, que define el tipo de las interacciones entre moléculas.

θ es el ángulo entre el eje de la molécula y el vector director.

Minimizando ΔG para calcular S, conseguimos:

$$S = -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{\partial Z}{Z \partial m} \quad \text{III.3.4}$$

donde $m = \frac{3uS}{2kT}$

Una resolución gráfica de esta ecuación indica la existencia de dos mínimos de la energía: el primero cuando $S = 0$ y que corresponde a la fase isotrópica, y el segundo cuando $S_c = S(T_c) = 0.44$ que corresponde al valor de la transición de la fase nemática a la fase isotrópica^[49].

En la teoría de Maier-Saupe el parámetro de orden S , por ser independiente de la temperatura, es función de T/T_c de la siguiente manera:

$$S = S_0 + (T^* - T)^\beta \quad \text{III.3.5}$$

donde β es una constante con un valor teórico de 0.25 y T^* es una temperatura inmediatamente inferior a T_c .

De acuerdo con nuestros datos experimentales, lo primero que se observa es que no existe una transición de primer orden debido a la falta de discontinuidad en la variación de parámetro de orden en función de la temperatura, por lo tanto S_c es prácticamente nulo. El segundo punto de diferencia con la teoría es que los datos experimentales no se ajustan a la ecuación III.3.5.

Comparando los datos obtenidos mediante anisotropía magnética y difracción de rayos X, se observa en todos los casos que el campo magnético hace que la energía libre llegue a un máximo local a temperaturas inferiores a las que ocurriría si el campo no estuviera presente. Ello influye también sobre la temperatura de transición a la fase isotrópica T_c , que es menor en presencia del campo magnético.

Wojlowiez^[50] basándose en la teoría de Maier-Saupe, sobre el efecto del campo magnético en la dirección paralela al vector director \mathbf{n} , encuentra que T_c es mayor en presencia de un campo magnético y aumenta con el aumento de la intensidad de este último. Nuestros resultados parecen razonables si se comparan con los de Wojlowiez, puesto que en nuestro caso el campo es perpendicular a \mathbf{n} y por tanto sus efectos deben ser los opuestos a los descritos en el mencionado trabajo.

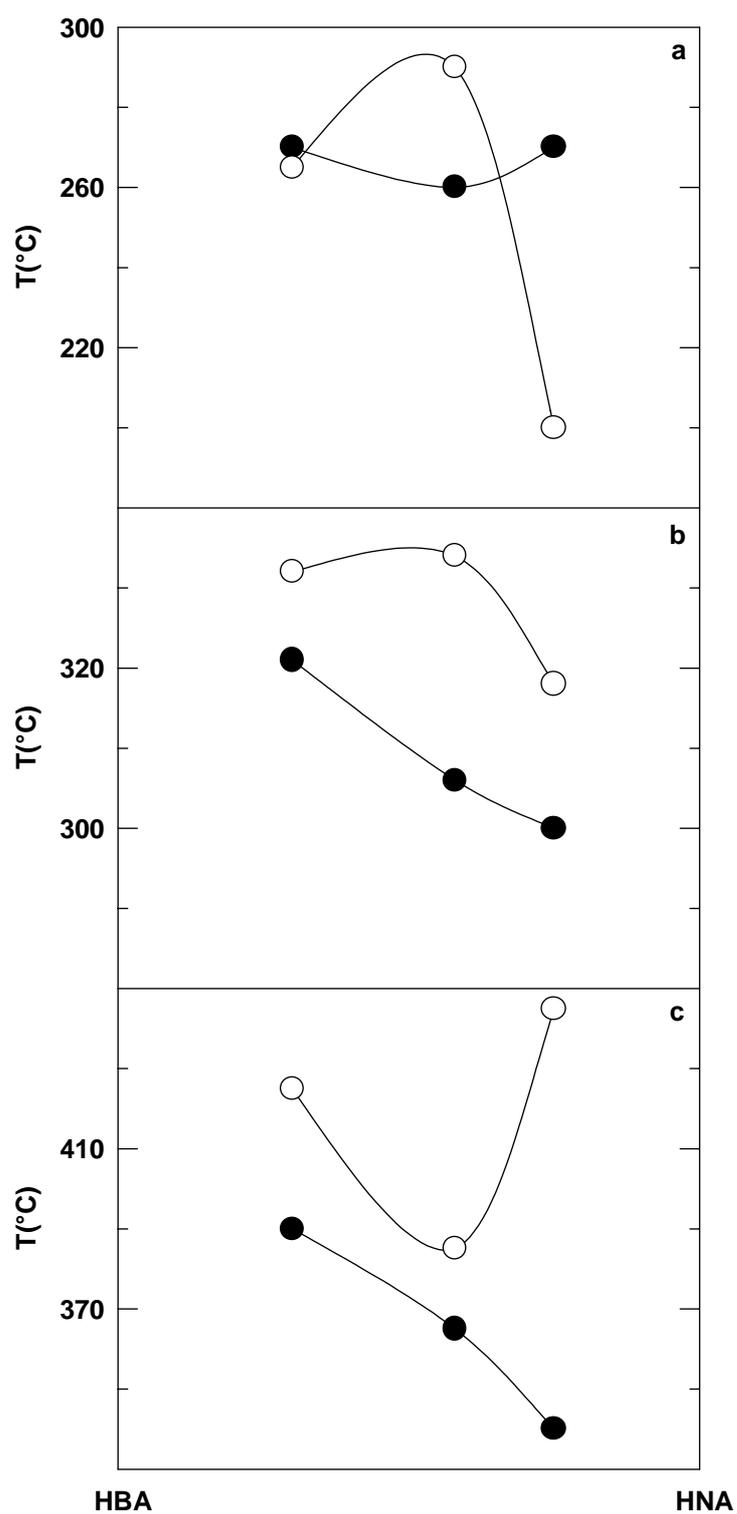


Figura III.3.10: Variación de las temperaturas críticas en función de la composición del polímero: símbolos cerrados corresponden a la anisotropía magnética y símbolos abiertos a difracción de rayos X. (a) temperatura del inicio del proceso de isotropización, (b) temperatura correspondiente al punto de inflexión y (c) temperatura de transición.

La teoría de Maier-Saupe es aplicable a polímeros de bajo peso molecular y sólo se tienen en cuenta las interacciones intermoleculares de tipo Van der Waals que son independientes de la temperatura. Por lo tanto la variación del parámetro de orden S sigue la ecuación III.3.5, hasta alcanzar un cierto valor crítico S_c . Para polímeros de gran peso molecular la variación de S sigue una ecuación exponencial, y la transición deja de ser de primer orden. En este caso se debe añadir otro parámetro que es el tiempo, de manera que para una cierta temperatura dada, S disminuye en función del tiempo de permanencia a esa temperatura. Esto será el objeto de estudio en el siguiente capítulo.

III.3.5 Conclusiones

- En la serie de copoliésteres P(HB/HN) se ha puesto en evidencia, mediante medidas de difracción de rayos X utilizando radiación sincrotrón, que la transición de la fase sólida a la fase nemática en ausencia del campo magnético viene precedida por un proceso de desorientación de los nanocristales.
- El proceso de fusión de los cristales produce dos efectos transitorios:
1) un aumento del tamaño de coherencia de los dominios y 2) una disminución de la orientación total del sistema.
- Un ligero aumento posterior de la temperatura provoca una rápida reorganización de los dominios nemáticos para minimizar la energía, seguida de una tendencia gradual hacia la isotropización.
- La aplicación del campo magnético, reflejada en las medidas de anisotropía magnética, parece acelerar el proceso de relajación, observándose además una disminución en las temperaturas de transición al estado isotrópico.
- Para sistemas moleculares como los discutidos en la presente memoria, la transición nemático-isotrópico deja de ser de primer orden y la variable

temporal se puede incorporar como un nuevo parámetro que permite su descripción.

III.4 Relajación molecular en la fase nemática

III.4.1 Antecedentes

Trabajos previos, utilizando las técnicas de difracción de rayos X^[51], anisotropía magnética^[52] y birrefringencia óptica^[53], han demostrado que muestras de cristales líquidos poliméricos que presentan una cierta orientación inicial, sometidas durante un tiempo preciso a una temperatura por encima de la temperatura de fusión, registran una disminución en el grado de orientación de una manera exponencial hasta alcanzar su total isotropización. En el presente capítulo extendemos dichos estudios al comportamiento detallado de los copoliésteres P(HB/HN), en función de la composición y del tiempo de permanencia en la fase nemática. Las muestras elegidas presentan inicialmente dos tipos de orientación: uniaxial o planar.

III.4.2 Orientación uniaxial

III.4.2.1 Variación temporal de la susceptibilidad diamagnética

Se ha estudiado el comportamiento de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de permanencia a diversas temperaturas escogidas en la fase nemática y que varían de un copoliéster a otro.

Para el copoliéster 75/25, las temperaturas estudiadas en función del tiempo están comprendidas entre una temperatura de diez grados por debajo de la temperatura de fusión hasta 40°C por encima de la misma (figura III.4.1). Para el copoliéster 58/42, se hizo un estudio examinando diez temperaturas

distintas, desde la temperatura de fusión hasta 90°C por encima de la misma (figura III.4.2). Por último, para el copoliéster 30/70, se eligieron 4 temperaturas: desde la temperatura de fusión hasta 30°C por encima de la misma (figura III.4.3).

Los resultados obtenidos indican que a partir de una cierta temperatura cercana a la temperatura de fusión, la susceptibilidad diamagnética sufre una disminución en su valor absoluto, alcanzando un valor de saturación con una velocidad que depende de la temperatura: cuanto mayor es la temperatura más rápido es el proceso. Esta variación depende también de la composición del copoliéster. Así, en el caso del 58/42 el proceso es muy lento, y el intervalo de temperatura donde la susceptibilidad sufre cambios es muy amplio.

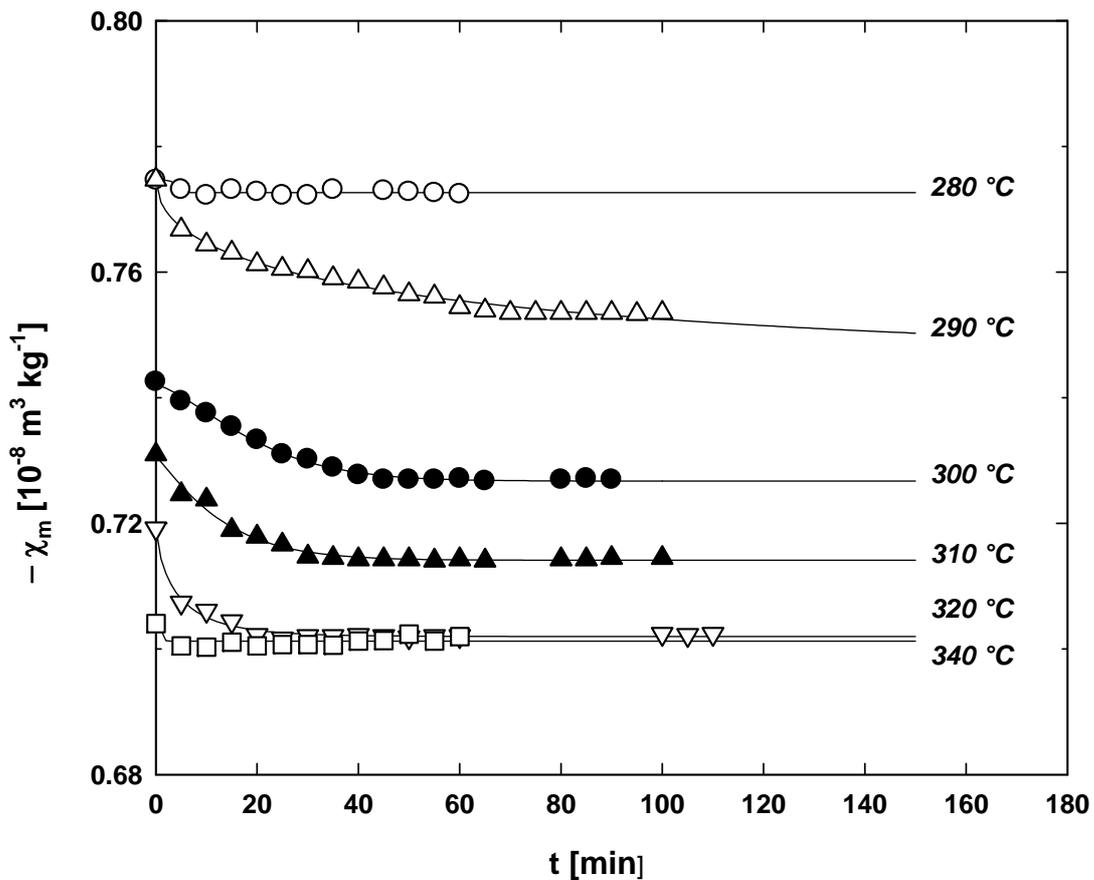


Figura III.4.1: Variación de la susceptibilidad magnética en función del tiempo de permanencia a cada temperatura para el copoliéster 75/25.

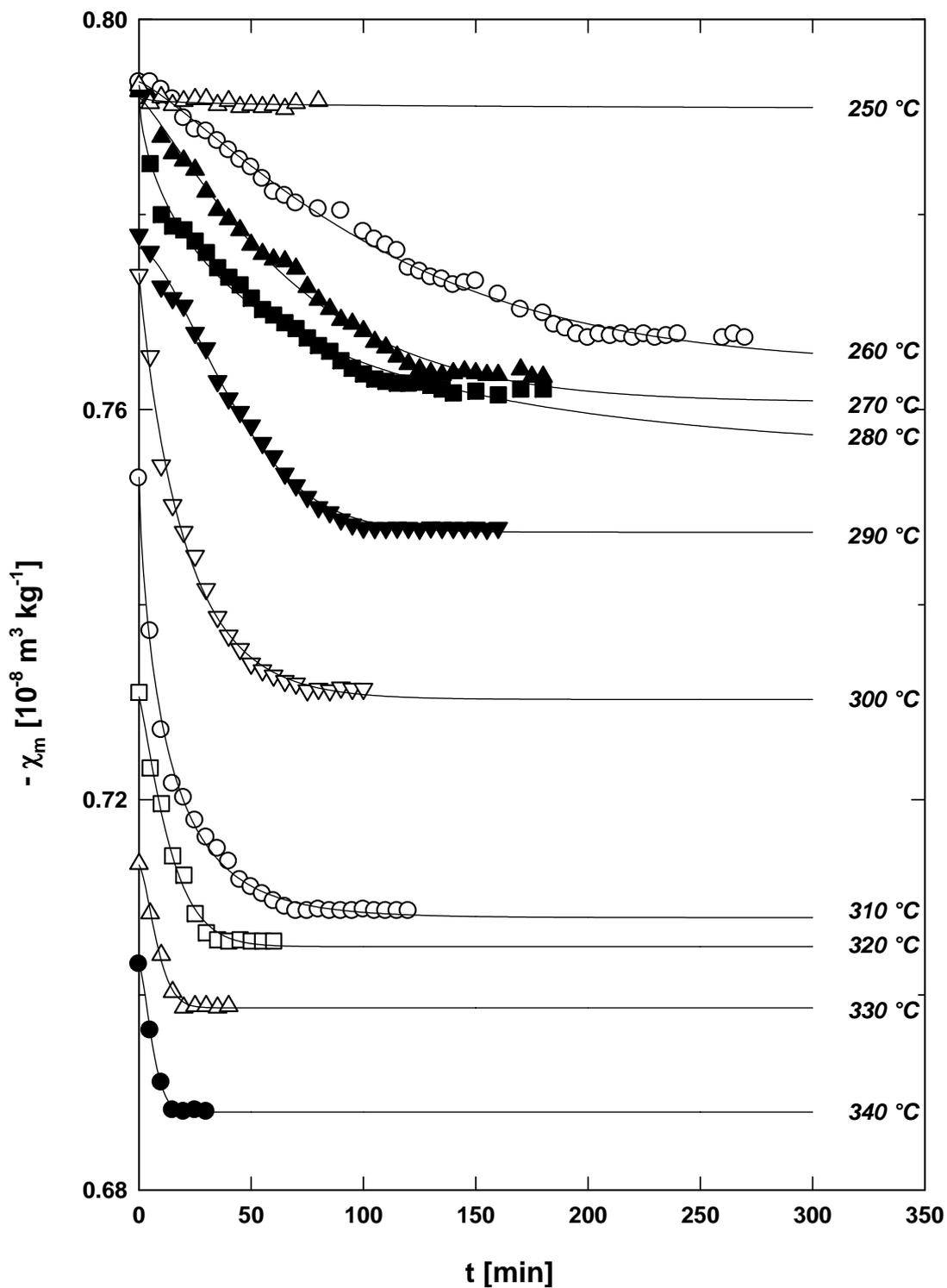


Figura III.4.2: Variación de la susceptibilidad magnética en función del tiempo de permanencia a cada temperatura para el copoliéster 58/42.

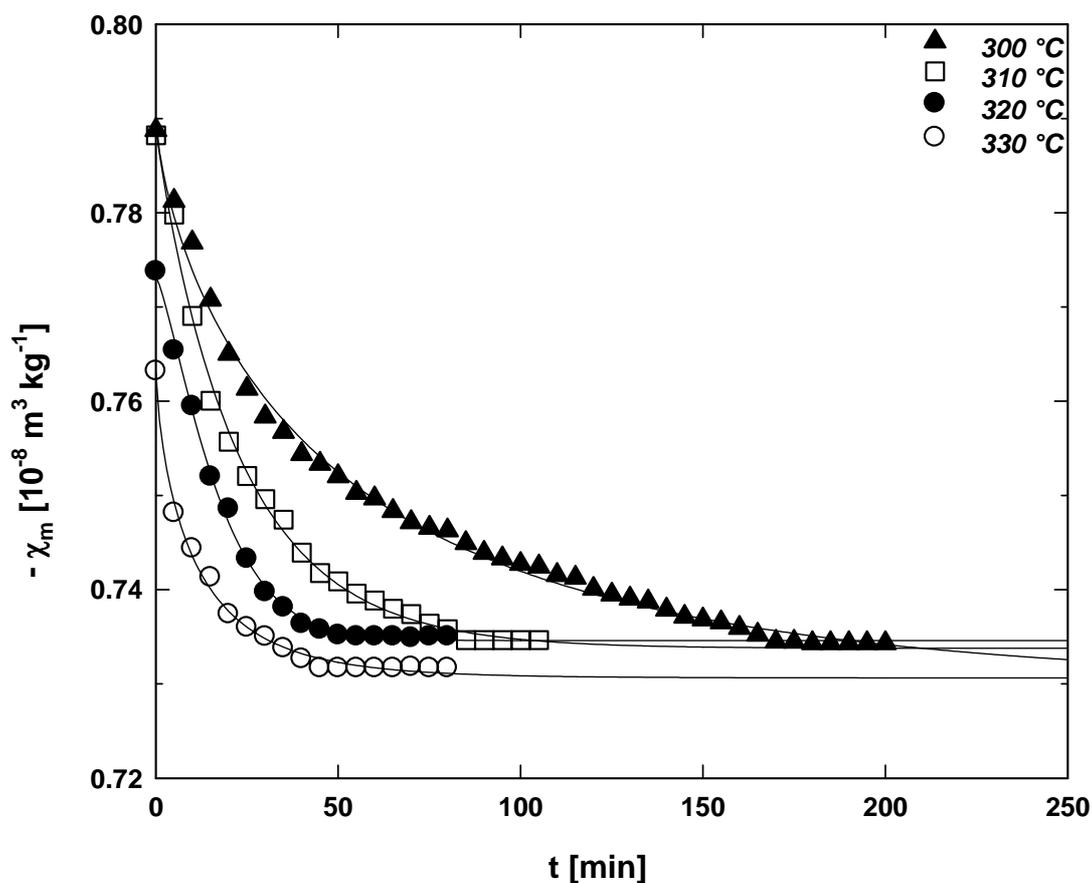


Figura III.4.3: Variación de la susceptibilidad magnética en función del tiempo de permanencia a cada temperatura para el copoliéster 30/70.

III.4.2.2 Discusión

Según hemos visto en el capítulo anterior (III.3), para temperaturas superiores a la temperatura de fusión, el valor de la susceptibilidad diamagnética experimenta una disminución que es más importante cuanto mayor es la temperatura. Esta disminución depende también del tiempo de permanencia a dichas temperaturas, alcanzando un valor de saturación que no coincide necesariamente con el valor de isotropización de la muestra.

Análogamente a la discusión de resultados del apartado III.1.3.2.ii utilizaremos la ecuación de KWW para la descripción de procesos lentos de

relajación. Windle^[51] ha utilizado esta misma ecuación en el estudio de los efectos de orientación y de relajación de la fase nemática.

Hemos calculado el valor de la anisotropía magnética de acuerdo con la ecuación I.9, tomando como valor de isotropización el valor de la susceptibilidad diamagnética correspondiente a la saturación de cada temperatura. En las figuras III.4.4, III.4.5 y III.4.6 se ha representado $\Delta\chi_m$ en función del tiempo. Los puntos experimentales se han ajustado mediante la ecuación de KWW^[8] y se ha obtenido el tiempo medio de relajación así como el parámetro β . Los datos correspondientes están recogidos en las tablas III.4.1, III.4.2 y III.4.3.

Es de destacar que el valor de β , que prácticamente en todos los casos es igual a la unidad, corresponde a un comportamiento tipo Debye caracterizado por un tiempo único de relajación^[54]. También son notorios los altos tiempos de relajación que caracterizan a todos los copoliésteres, en especial al copoliéster 58/42. El copoliéster 75/25 es el que exhibe el proceso de relajación más rápido y el 30/70 es un caso intermedio más parecido al 75/25 que al 58/42.

Si se representa la anisotropía para cada temperatura en función de $\log(t/\tau)$, tomando los valores de τ de las tablas correspondientes, se llega a una curva maestra para cada material.

En las figuras III.4.7, III.4.8 y III.4.9 se representan estas curvas maestras donde se observa claramente que los datos experimentales de cada compuesto se ajustan bien a una sola curva.

La construcción de curvas maestras implica que se cumple el principio de superposición tiempo-temperatura y éste se ha demostrado que ocurre en procesos térmicamente estimulados de tipo Debye^[12]. La aplicación práctica de este principio permite conocer de forma, al menos cualitativa, la respuesta de un sistema a temperaturas o tiempos de otra forma impracticables.

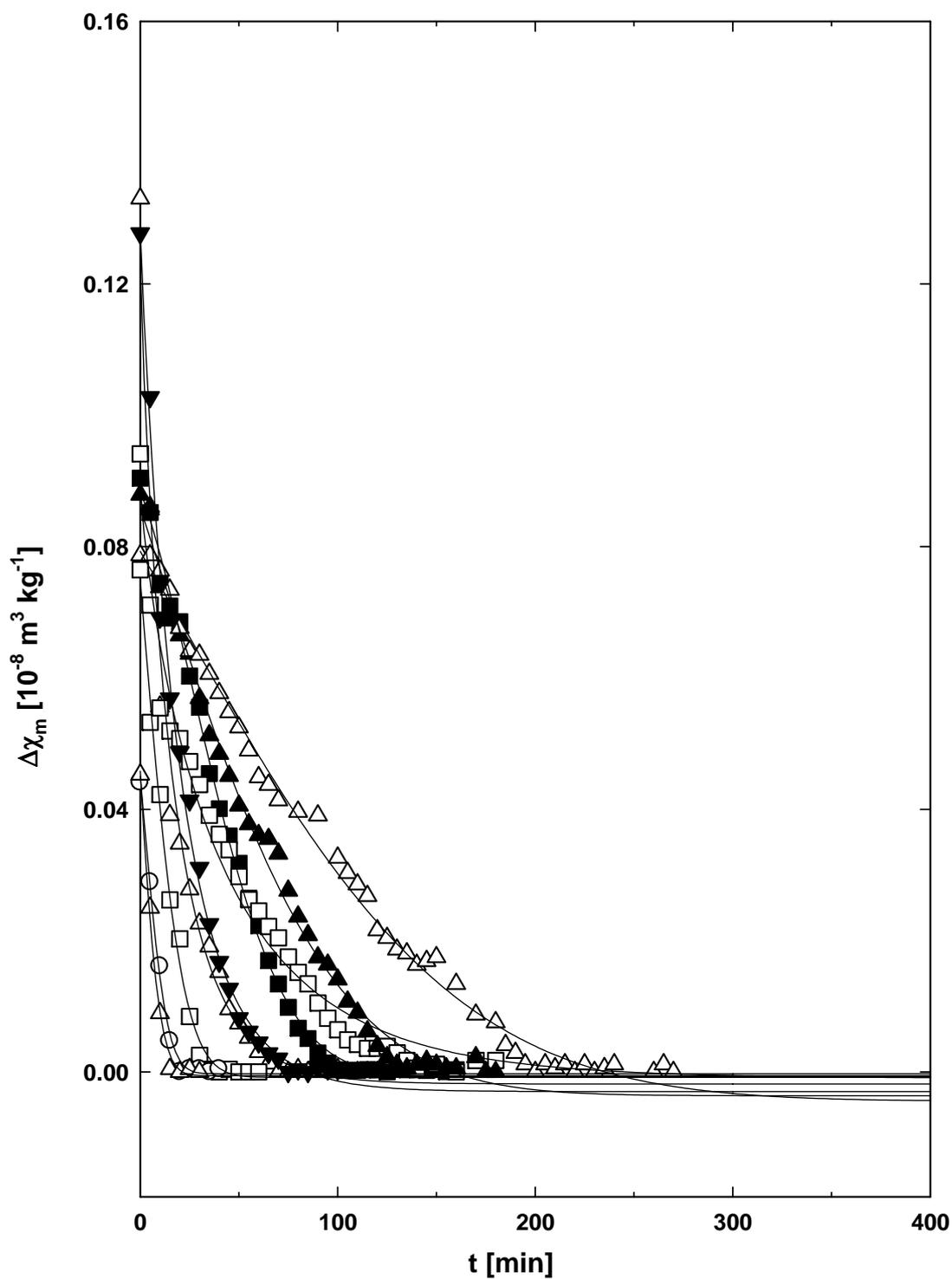


Figura III.4.4: Variación de la anisotropía magnética en función del tiempo para el copoliéster 58/42 ajustada por la ecuación KWW.

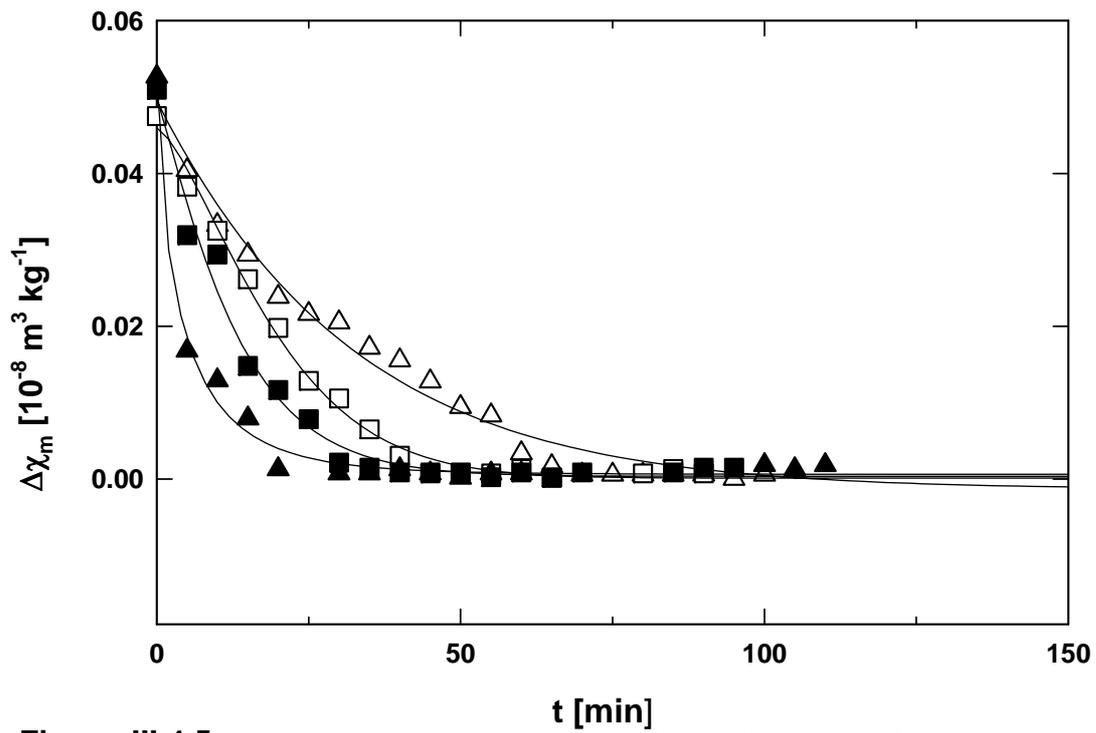


Figura III.4.5: Variación de la anisotropía magnética en función del tiempo de la muestra 75/25 ajustada por la ecuación KWW.

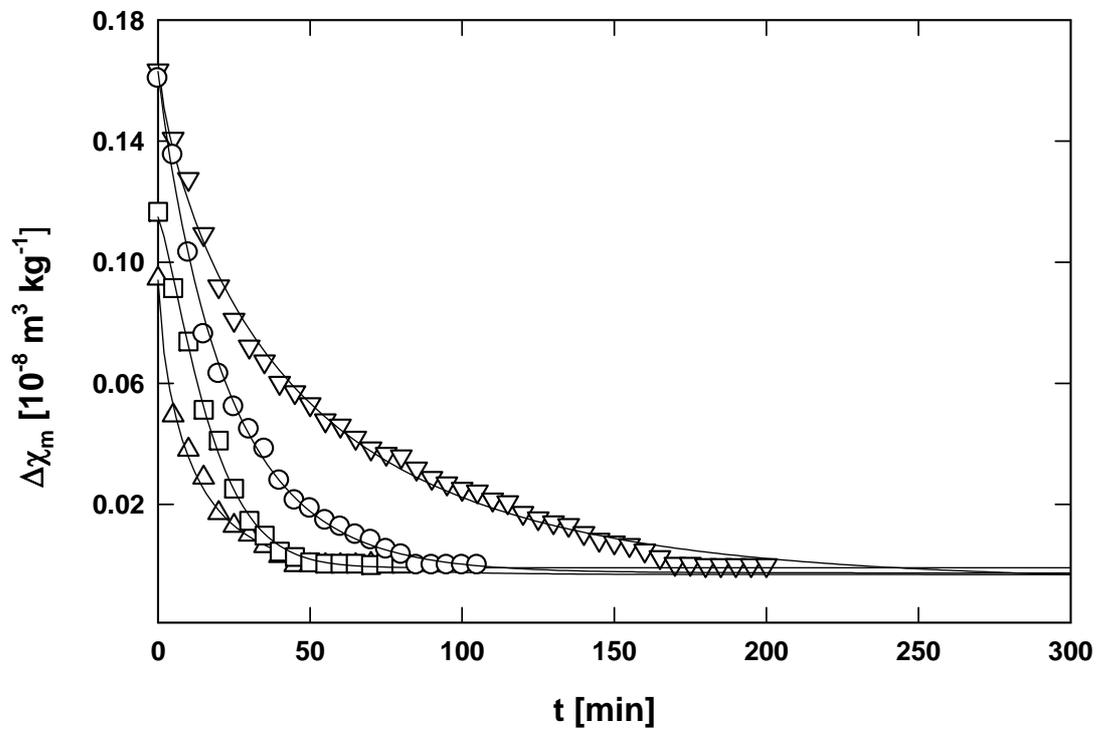


Figura III.4.6: Variación de la anisotropía para el copoliéster 30/70.

Temperatura (°C)	τ (min)	β
260	85.48	1.00
270	54.49	1.00
280	40.94	0.89
290	38.72	1.00
300	19.66	1.00
310	13.15	0.88
320	12.91	1.00
330	8.29	1.00
340	6.34	1.00

Tabla III.4.1: Tiempo de relajación τ y parámetro β obtenidos a partir de la ecuación de KWW para distintas temperaturas en el copoliéster 58/42.

Temperatura (°C)	τ (min)	β
290	28.75	1.00
300	18.82	1.00
310	12.92	1.00
320	4.58	0.83

Tabla III.4.2: Idem para 75/25.

Temperatura (°C)	τ (min)	β
300	42.84	0.83
310	22.26	1.00
320	16.12	1.00
330	10.45	0.81

Tabla III.4.3: Idem para 30/70.

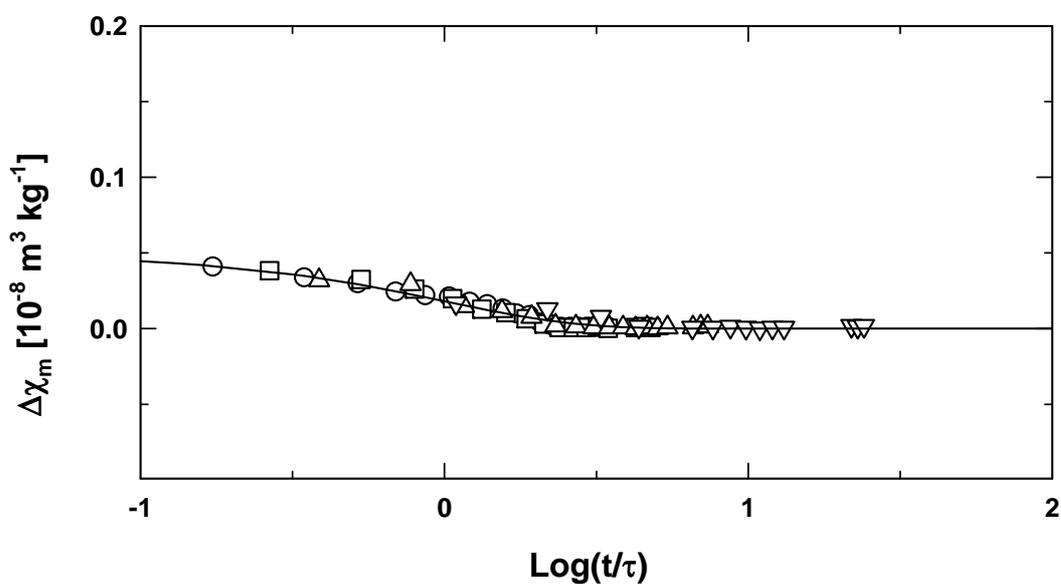


Figura III.4.7: Curva maestra que ajusta los datos del copoliéster 75/25.

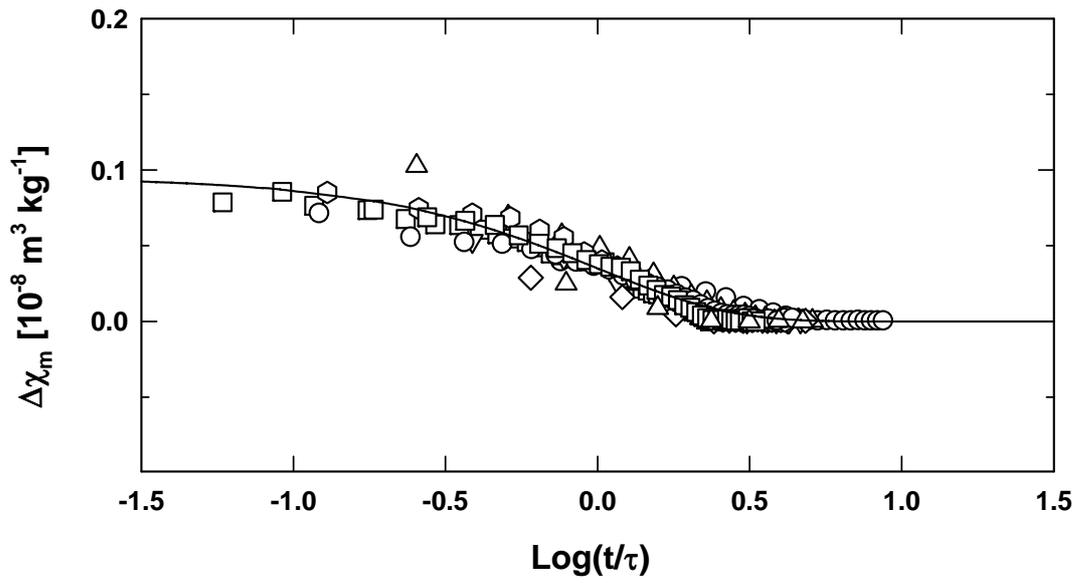


Figura III.4.8: Curva maestra que ajusta los datos del copoliéster 58/42.

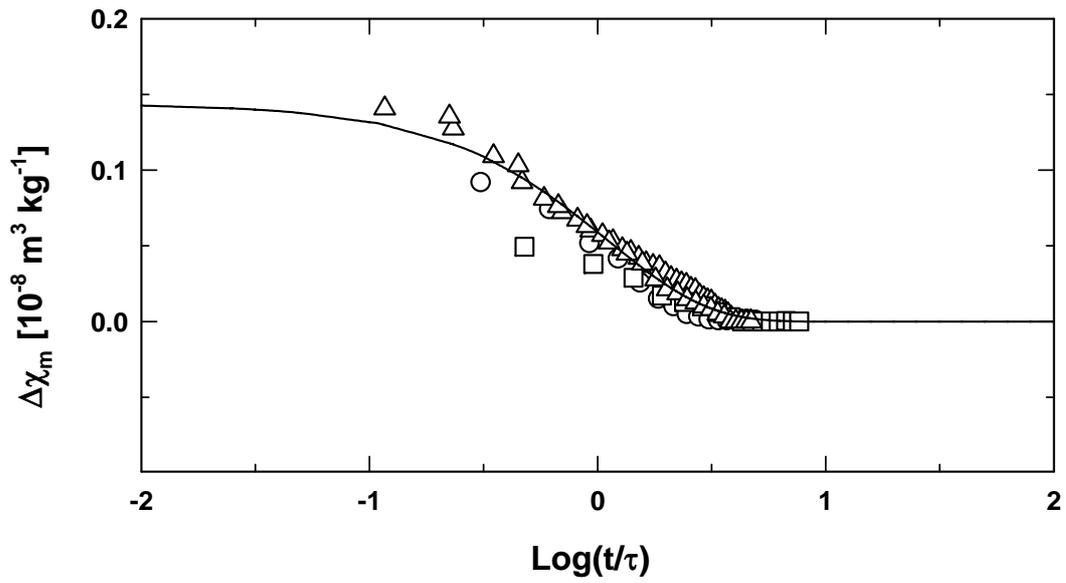


Figura III.4.9: Curva maestra que ajusta los datos del copoliéster 30/70.

III.4.2.3 Variación del parámetro de orden en función del tiempo

Hemos calculado también la variación del parámetro de orden S mediante difracción de rayos X en función del tiempo utilizando radiación sincrotrón, para los tres copoliésteres (58/42, 75/25 y 30/70). El tiempo de recogida de cada espectro de difracción fue de tres minutos, y los datos experimentales y las temperaturas a las que se obtuvieron están ilustrados en las figuras III.4.10, III.4.11 y III.4.12 respectivamente.

En el caso del copoliéster 58/42, para una temperatura de 250°C se observa una pequeña disminución de S que se puede ajustar con la ecuación de KWW pero con parámetros cuyos valores están fuera de todo significado físico. A la temperatura de 260°C el parámetro de orden disminuye de forma mucho más lenta con el tiempo.

En el caso del copoliéster 75/25, y para todas las temperaturas estudiadas, existe una pequeña disminución durante los primeros minutos seguida después por un tramo prácticamente constante con t . Esta variación tampoco se ajusta con la ecuación de KWW.

Por último, para el copoliéster 30/70, no se aprecia ninguna variación del parámetro de orden en función del tiempo. A 300°C, S es una constante cuyo valor promedio es 0.2 (el valor inicial era de 0.33), mientras que a 320°C la muestra es isotrópica.

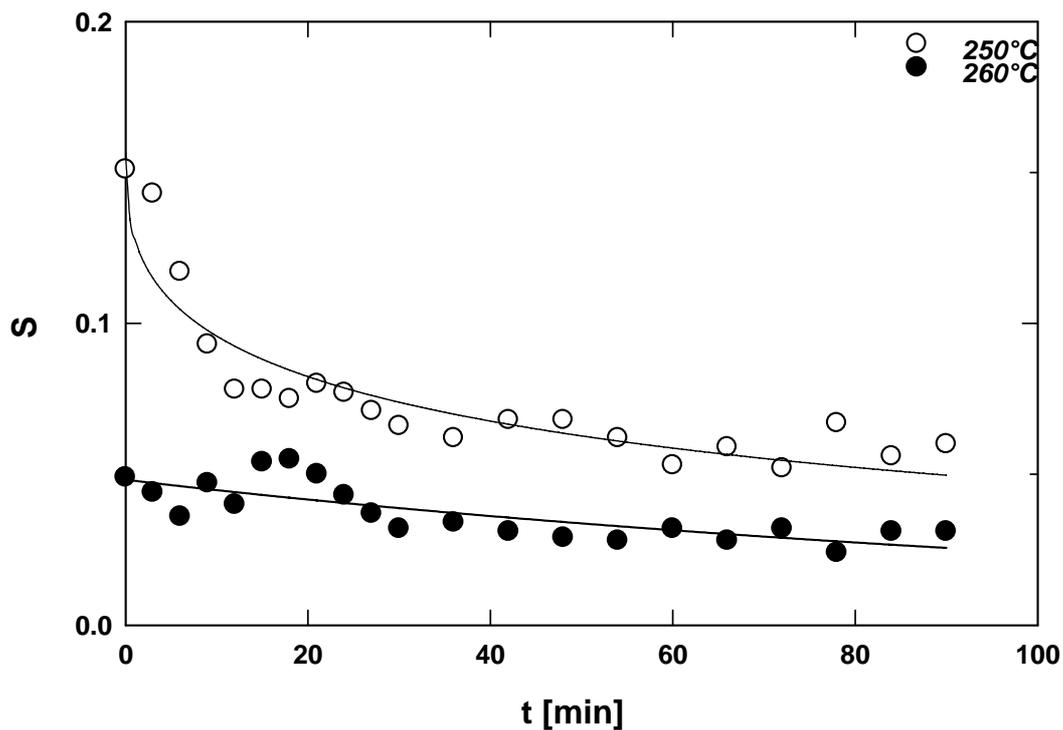


Figura III.4.10: Variación del parámetro de orden S en función del tiempo para el copoliéster 58/42 para distintas temperaturas.

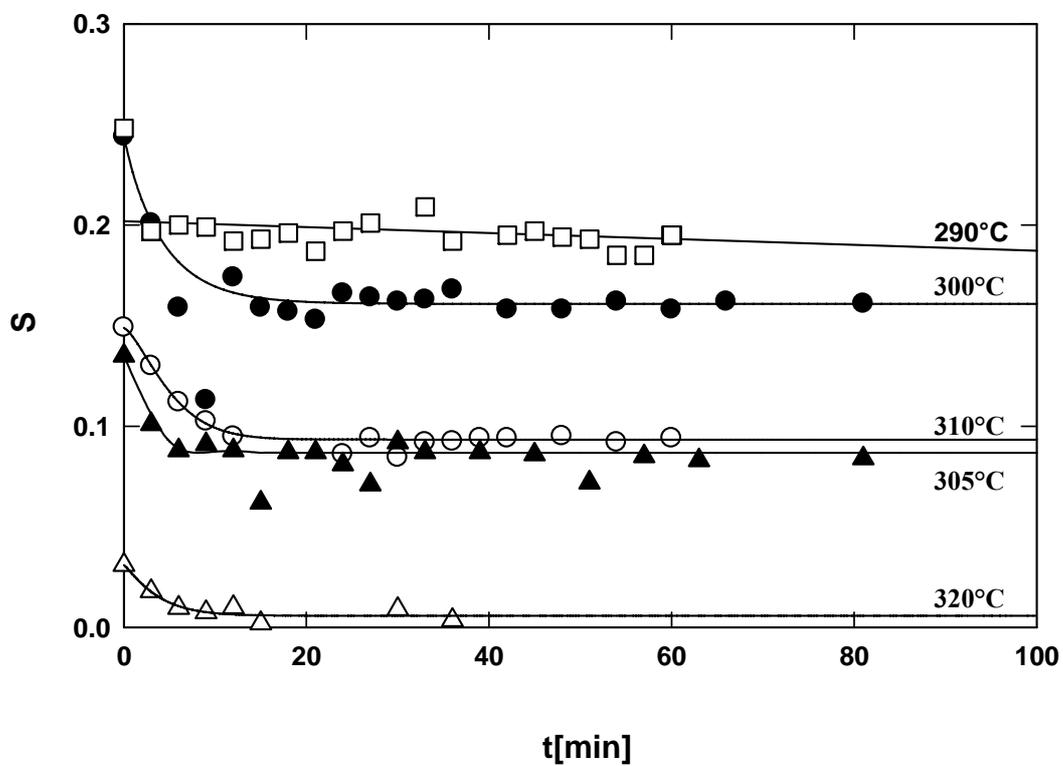


Figura III.4.11: Variación del parámetro de orden S en función del tiempo para el copoliéster 75/25.

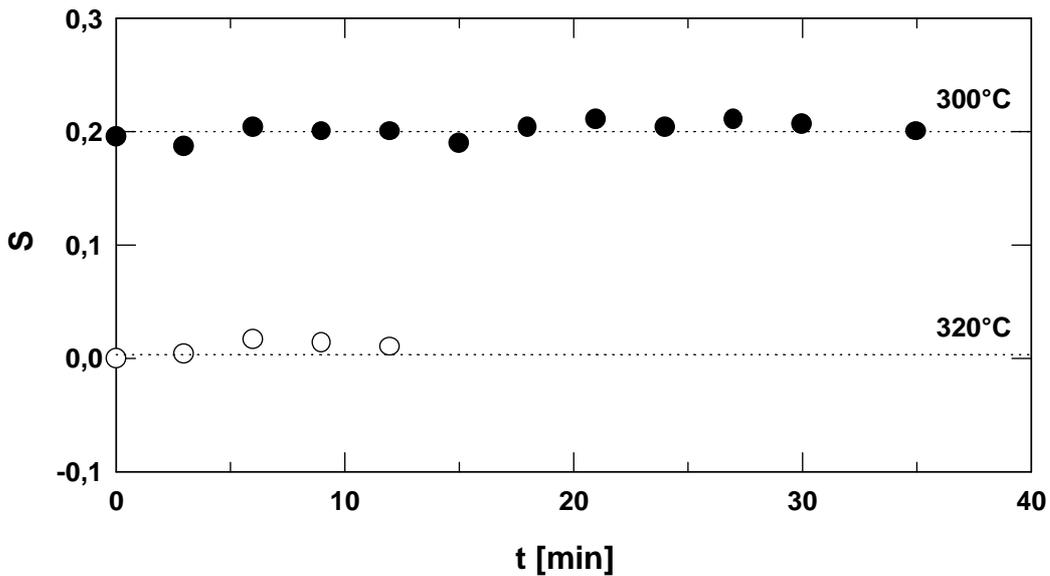


Figura III.4.12: Variación del parámetro de orden S en función del tiempo para el copoliéster 30/70.

III.4.2.4 Influencia del campo magnético en la relajación molecular

Como se ha visto en el capítulo anterior III.3 el parámetro de orden S , en ausencia del campo magnético, disminuye a temperaturas por encima de la temperatura de fusión y , para cada temperatura, existe un valor característico de S . Éste se alcanza, dependiendo del copolímero, para un tiempo determinado. En presencia de un campo magnético, la dependencia temporal de S con la temperatura es más acusada. Esto indica que la energía térmica kT tiene un efecto casi instantáneo sobre el estado de orden de la muestra en ausencia del campo magnético y por el contrario, la presencia de éste (perpendicular al vector director \mathbf{n}) contribuye a desorientar las cadenas moleculares de la muestra en función del tiempo de permanencia a cada temperatura. En este último caso, el tiempo medio de relajación τ se refiere al tiempo medio para que la muestra pierda la orientación durante la aplicación del campo magnético.

III.4.2.5 Variación de la anisotropía magnética en función de la temperatura y del tiempo

Con objeto de poner de manifiesto la existencia de un valor del parámetro de orden (anisotropía diamagnética) característico para cada temperatura, se ha realizado el siguiente experimento (figura III.4.13): una muestra de copoliéster 75/25 es sometida a sucesivos incrementos de temperatura de 10°C empezando a $T_c=290^\circ\text{C}$ y observándose que a cada temperatura, la anisotropía experimenta una bajada hasta alcanzar un cierto valor de saturación. Este valor de saturación de χ_m vuelve a sufrir una nueva disminución cada vez que se aumenta un nuevo escalón de temperatura, hasta que el valor de la susceptibilidad no sufre ningún cambio. Es decir, el valor final es una constante en función de la temperatura y del tiempo de permanencia en la misma.

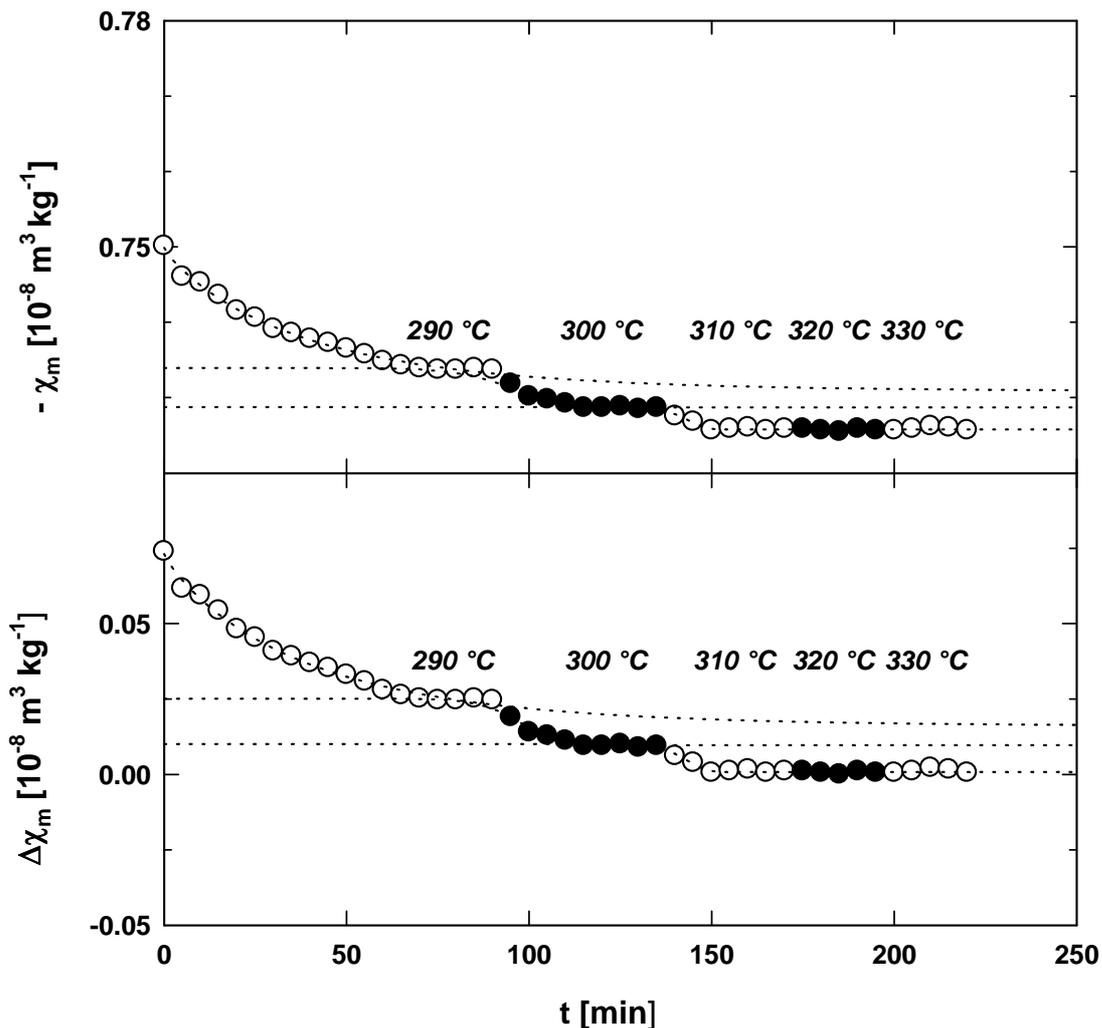


Figura III.4.13: Comportamiento de la susceptibilidad diamagnética y de la anisotropía en función de los parámetros tiempo y temperatura para el copoliéster 75/25.

Para el copoliéster 58/42, se observa la misma disminución de la χ_m en forma escalonada empezando a la temperatura de $T=260^\circ\text{C}$ (figura III.4.14).

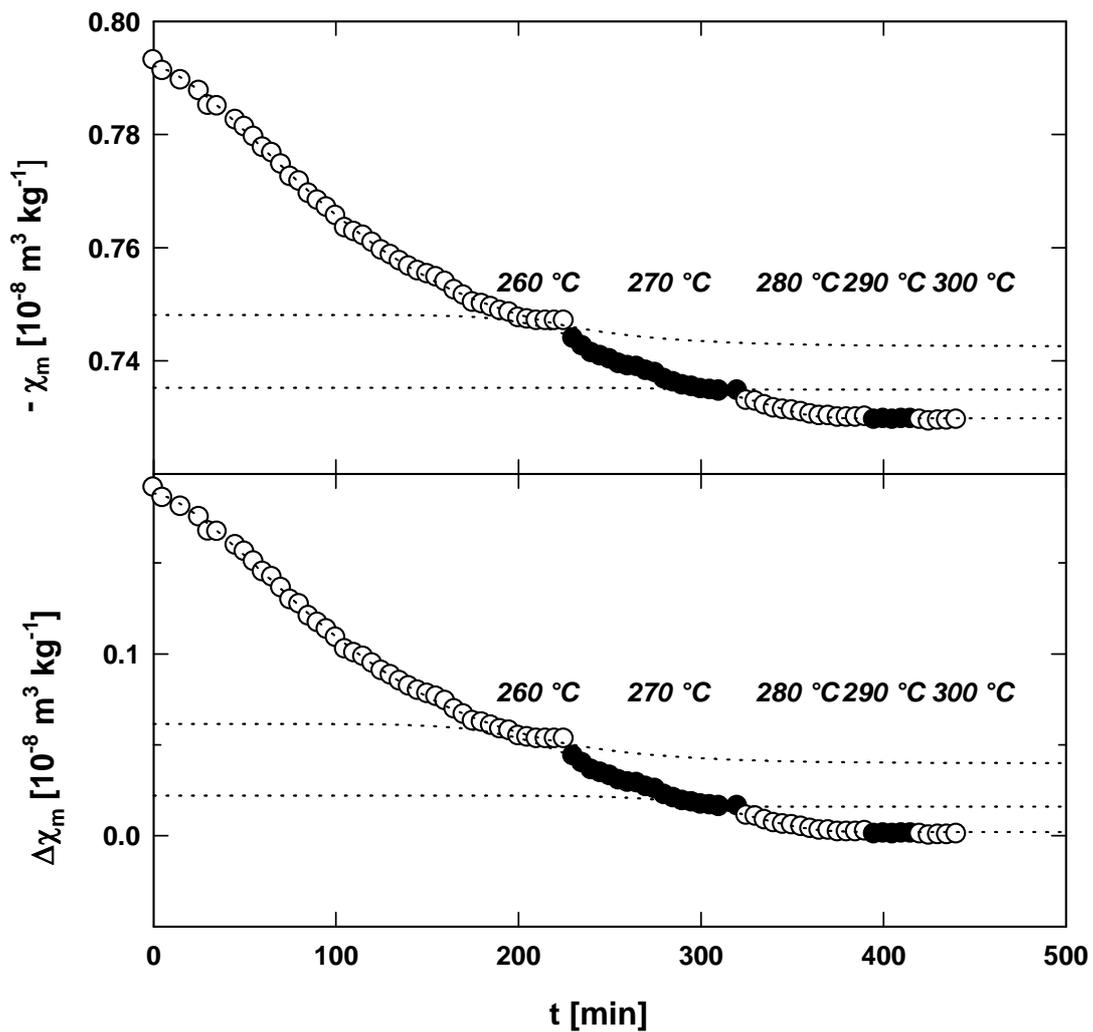


Figura III.4.14: Comportamiento de la susceptibilidad diamagnética y de la anisotropía en función de los parámetros tiempo y temperatura para el copoliéster 58/42.

En la figura III.4.15 hemos representado el valor de la anisotropía magnética que caracteriza cada temperatura en función de ésta última. Se han representado también los ajustes con la ecuación III.3.1.

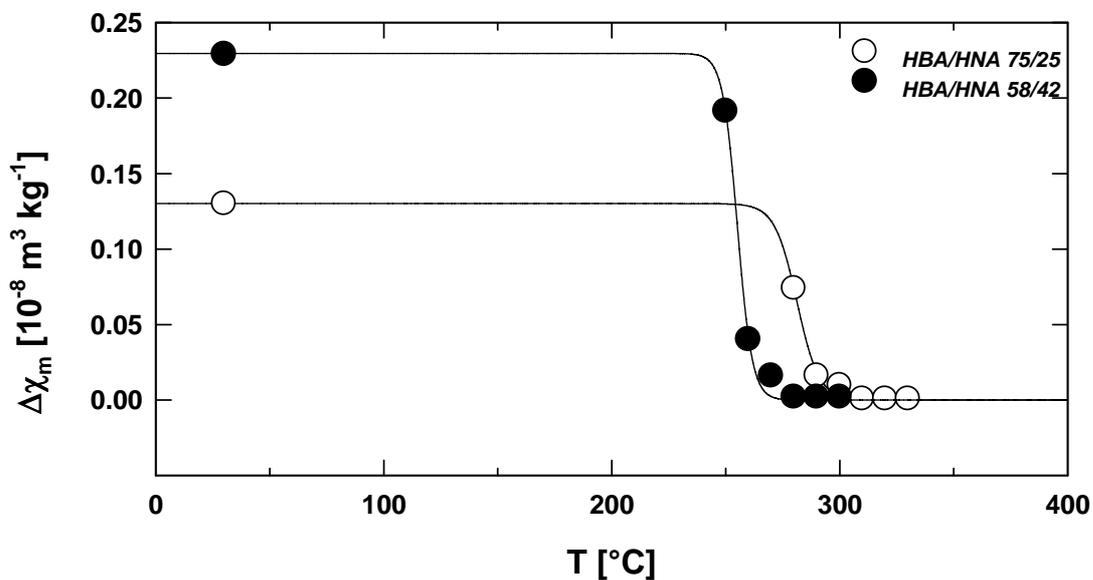


Figura III.4.15: Variación de la anisotropía magnética característica de cada temperatura. Las líneas continuas representan el ajuste según la ecuación III.3.1.

Asimismo, hemos calculado el parámetro de orden mediante difracción de rayos X, al finalizar los experimentos descritos en la figura III.4.1 para el copoliéster 75/25 y también en el caso de la figura III.4.2 para el copoliéster 58/42. Los resultados se representan en las figura III.4.16. Los datos se ajustan igualmente a la ecuación III.3.1.

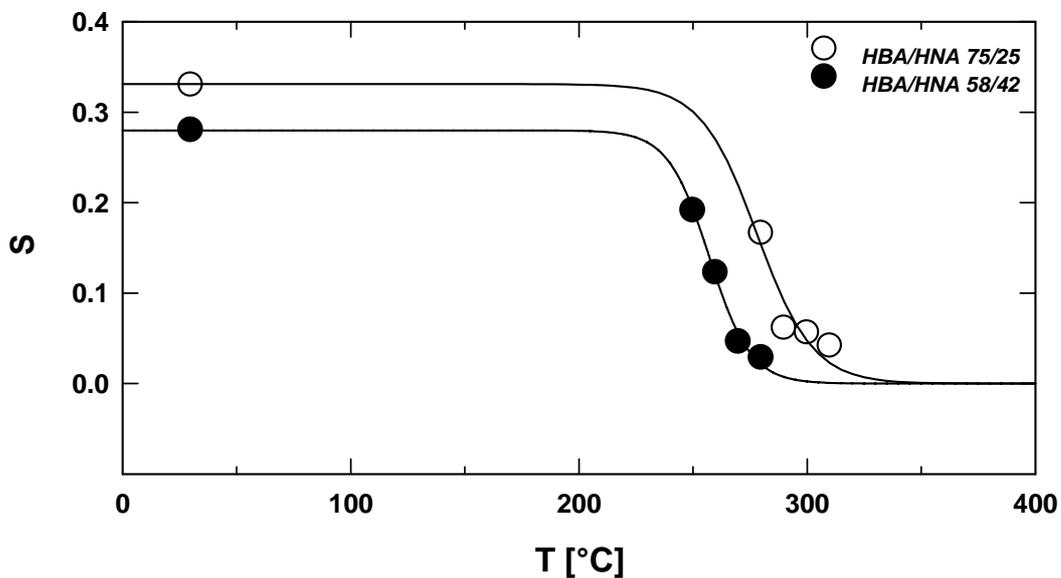


Figura III.4.16: Variación del parámetro de orden S que caracteriza cada temperatura ajustado por la ecuación III.3.1 (líneas continuas).

En la figura III.4.17 representamos la variación del parámetro de orden S en función de la anisotropía. En la figura se observa que los datos correspondientes a valores de S obtenidos inmediatamente después de medir la anisotropía (círculos) se pueden representar mediante una ecuación del tipo: $S = a + b\Delta\chi$ en donde a y b son constantes. La desviación de la proporcionalidad, entre S y $\Delta\chi$, está reflejada en el parámetro a . Este hecho es consecuencia de que S ha sido medido a temperatura ambiente, en donde la muestra ha experimentado un nuevo proceso de cristalización que necesariamente ha debido modificar el parámetro de orden.

Si por el contrario se representan los valores de S en ausencia de H obtenidos “in situ” (triángulos), la proporcionalidad con $\Delta\chi$ se cumple. En este caso, para cada temperatura, los valores correspondientes de S son mayores que en el caso anterior debido al ya mencionado efecto de desorientación atribuible al campo magnético en dirección perpendicular al vector director.

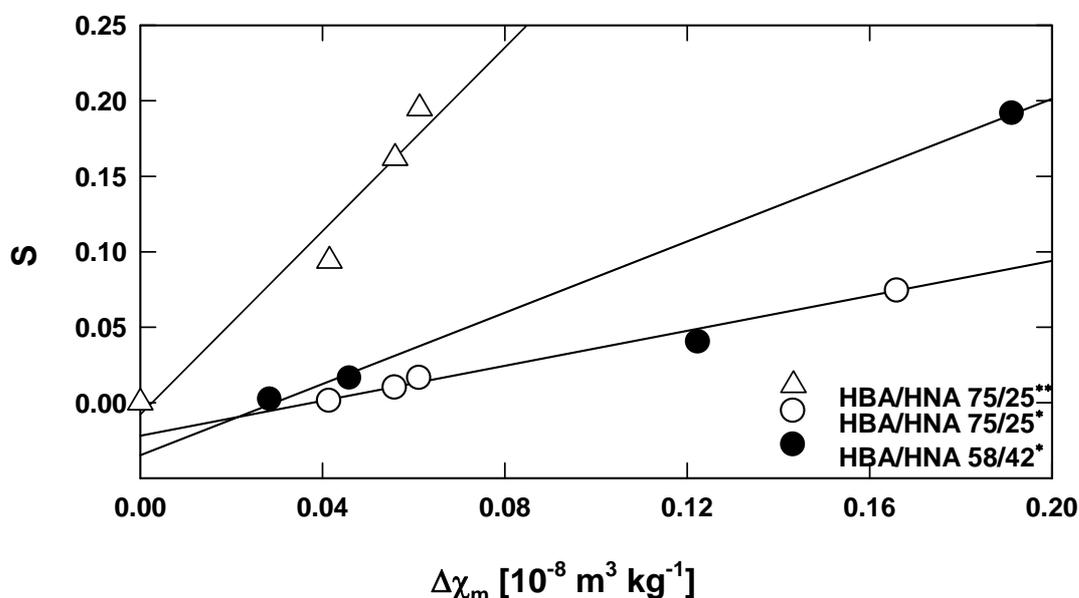


Figura III.4.17: Variación del parámetro de orden en función de la anisotropía. * medidas hechas a temperatura ambiente, ** medidas hechas “in situ”.

III.4.2.6 Reología de los copoliésteres HBA/HNA

La energía libre de un sistema en ausencia de un campo externo es^[55]:

$$F = F_0 + \frac{3}{4}AQ^2 - \frac{1}{4}BQ^3 + \frac{9}{16}CQ^4 \quad \text{III.4.1}$$

donde B y C son constantes y $A = A_0(T - T^*)$, siendo A_0 una constante y T^* una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de transición. Q es el parámetro de orden. La constante A está relacionada con la viscosidad a través de la relación^[56,57]:

$$\tau = \eta/A \quad \text{III.4.2}$$

siendo τ El tiempo de relajación.

Por otra parte la viscosidad η viene descrita por la ecuación de Arrhenius^[58] de la siguiente manera:

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/RT) \quad \text{III.4.3}$$

con lo que se llega a la expresión:

$$\tau = \frac{\eta_0}{A} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{III.4.4}$$

E_a es la energía de activación al pasar de un estado de una viscosidad determinada η_0 a otro estado de viscosidad distinta η y R es la constante de los gases perfectos.

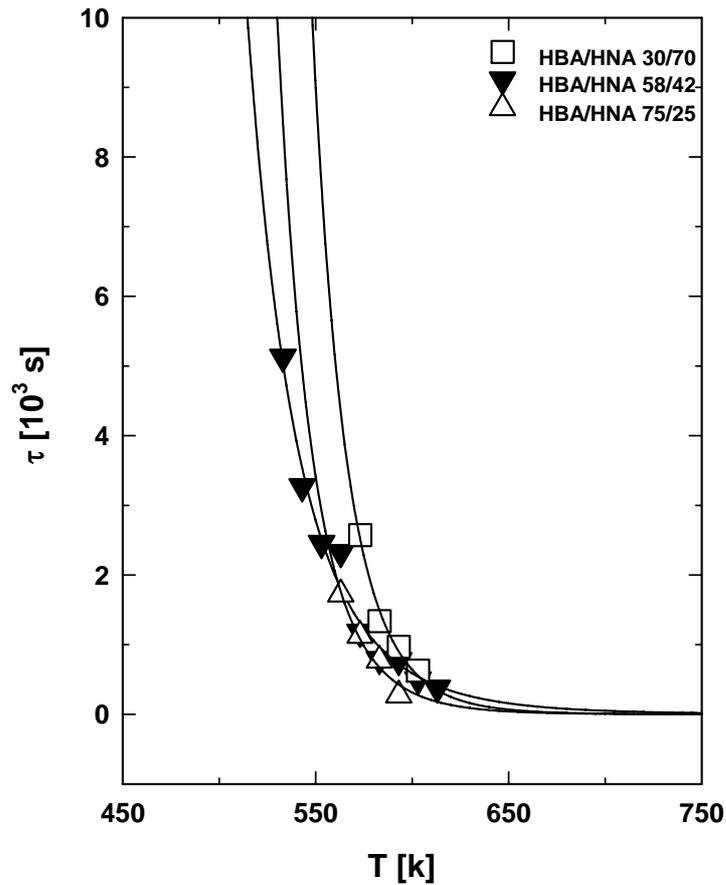


Figura III.4.18: Variación del tiempo de relajación obtenido mediante susceptibilidad magnética en función de la temperatura (Tabla III.4.1, 2 y 3).

La viscosidad está a su vez relacionada con el tiempo de relajación mediante la ecuación de Stokes-Einstein^[59]:

$$\tau = V_h \frac{\eta}{kT} \quad \text{III.4.5}$$

donde k es la constante de Boltzman, V_h el volumen hidrodinámico que es del orden del volumen de una molécula. Es posible añadir un tiempo de relajación τ_0 que corresponde a la viscosidad cero. Mediante esta ecuación se puede calcular la variación térmica de la viscosidad de estos sistemas. Partiendo de la figura III.4.18 y usando la expresión III.4.5, la figura III.4.19 ilustra la variación de η en función de T según la ecuación de Arrhenius. Es de destacar que, para una misma temperatura, la viscosidad del copolímero 30/70 es mayor que

la de los otros dos compuestos. Es decir, la mayor presencia de anillos naftaleno determina la menor fluidez del copolímero 30/70 en el estado fundido. Para calcular la energía de activación hemos representado $\ln(\eta)$ en función de la inversa de la temperatura (figura III.4.20). Los valores numéricos de E_a están recogidos en la tabla III.4.2.

HBA/HNA	E_a (kcal mol ⁻¹)
75/25	37.91
58/42	20.00
30/70	30.27

Tabla III.4.2: Energía de activación calculada para los tres copolímeros P(HB/HN).

De los tres compuestos, el copolímero 58/42 es el que presenta la energía de activación menor seguido del 30/70, mientras que el copoliéster 75/25 es el de mayor energía de activación. Si se tiene en cuenta que E_a está relacionada con el cambio de la viscosidad con la temperatura, podemos decir que dado que el proceso de variación de la viscosidad en función de la temperatura es más lento en el caso del 58/42, entonces efectivamente su energía de activación es la más pequeña.

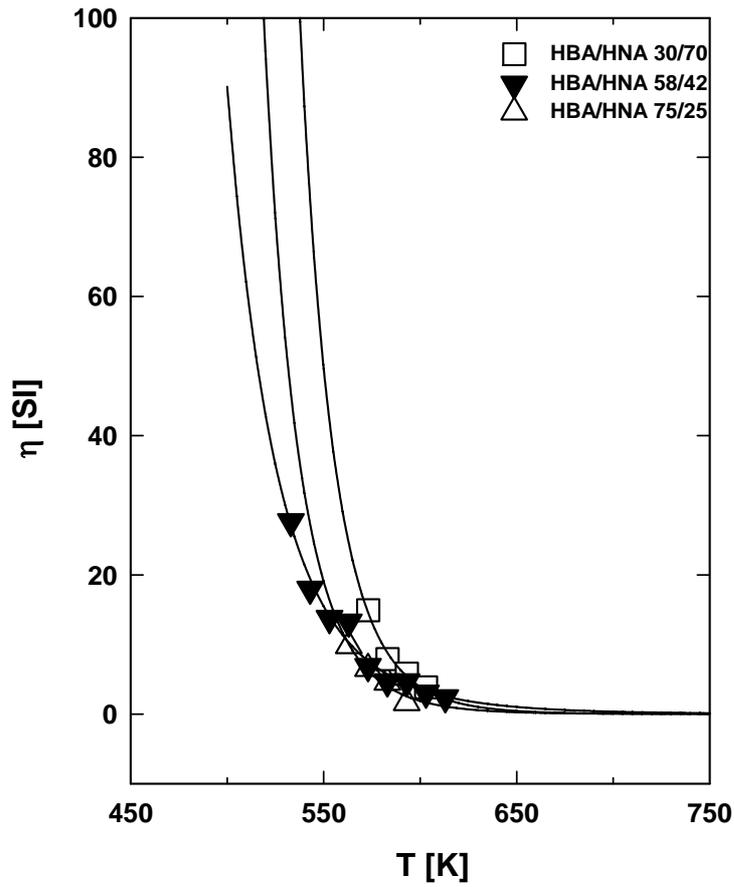


Figura III.4.19: Variación de la viscosidad en función de la temperatura.

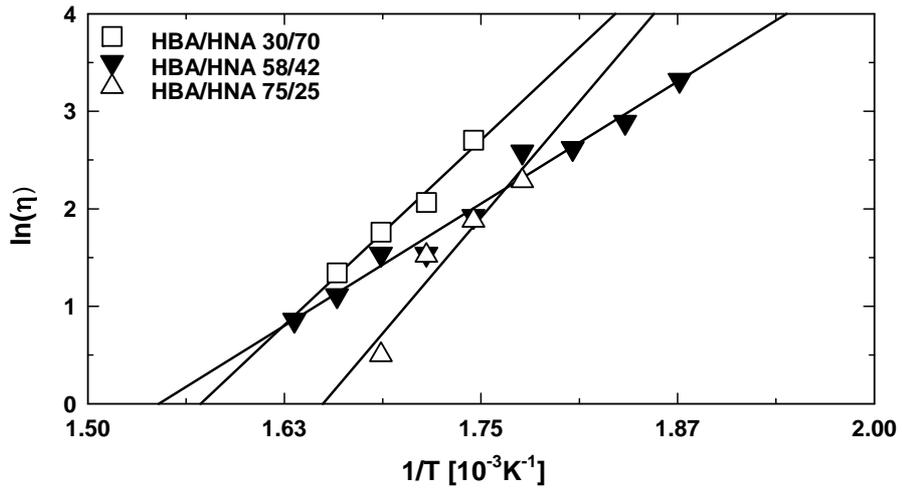


Figura III.4.20: Representación del logaritmo de la viscosidad en función de la inversa de la temperatura.

III.4.3 Orientación en el plano

III.4.3.1 Variación de la anisotropía en función de la temperatura y del tiempo

En el caso de láminas de copoliésteres con una orientación molecular planar, las cadenas moleculares se encuentran predominantemente contenidas en planos paralelos a la superficie de las láminas, pero desorientadas dentro de cada plano. Estando el campo magnético paralelo a los planos, el valor absoluto experimental de la susceptibilidad específica a temperatura ambiente para estas muestras es de $0.664 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para el copolímero 75/25 y $0.682 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ para el 58/42. Estos valores deben originarse al promediar todos los posibles valores de χ en las distintas direcciones de un plano. El valor de χ que se obtiene al aplicar el campo magnético en una dirección cualquiera que forma un ángulo ψ con la dirección de susceptibilidad máxima, χ_{\perp} , y un ángulo γ con la dirección de $\chi_{//}$ (figura III.4.21), viene dado por:

$$\chi = (\cos \psi \cos \gamma) \begin{pmatrix} \chi_{//} & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \psi \\ \cos \gamma \end{pmatrix} \quad \text{III.4.6}$$

Este producto matricial es igual a:

$$\chi = \chi_{//} \cos^2 \psi + \chi_{\perp} \cos^2 \gamma = \chi_{//} + \cos^2 \gamma (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \quad \text{III.4.7}$$

Dado que la dirección de las moléculas se encuentra desorientada en el plano, el valor de χ que se obtiene al aplicar el campo magnético es el valor promedio definido por^[60]:

$$\langle \chi \rangle = \chi_{//} + \frac{(\chi_{\perp} - \chi_{//}) \int_0^{2\pi} \cos^2 \gamma \, d\gamma}{\int_0^{2\pi} d\gamma} = \chi_{//} + \frac{\chi_{\perp} - \chi_{//}}{2} = \frac{1}{2} (\chi_{\perp} + \chi_{//}) \quad \text{III.4.8}$$

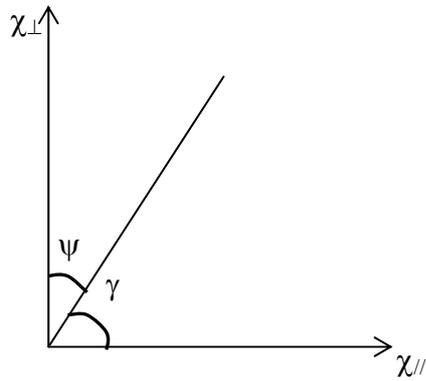


Figura III.4.21: Ángulos ψ y γ que forman la dirección del campo magnético aplicado con las direcciones de χ_{\perp} y χ_{\parallel} .

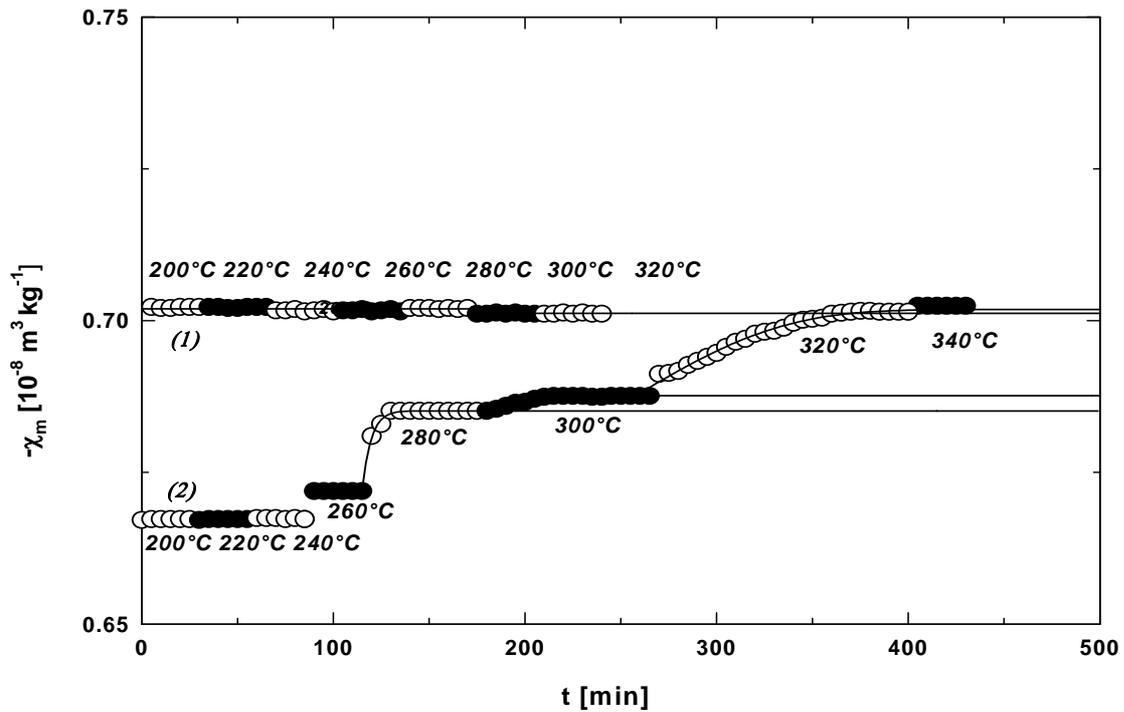


Figura III.4.22: Comportamiento de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo y de la temperatura. (1) muestra de HBA/HNA 75/25 isotrópica. (2) muestra de HBA/HNA 75/25 que presenta una orientación planar.

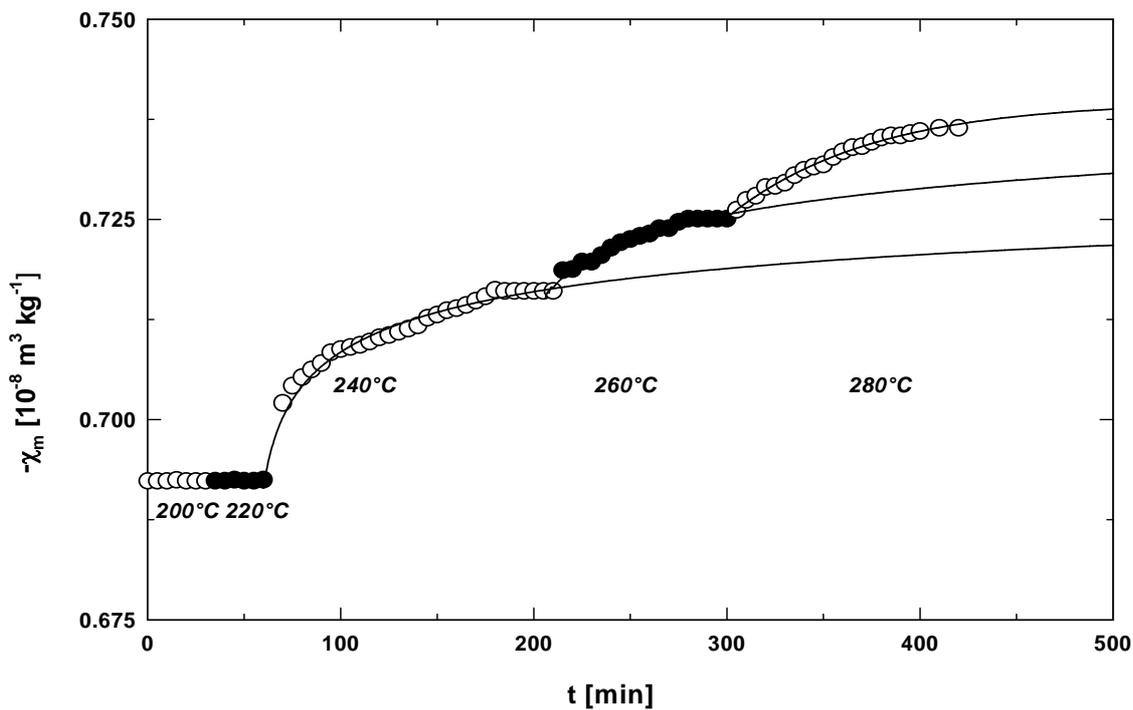


Figura III.4.23: Variación de la susceptibilidad diamagnética, en función del tiempo de permanencia a las temperaturas señaladas, para una muestra 58/42 que presenta una orientación planar.

En la figura III.4.22, se ha representado el comportamiento de χ_m con la temperatura y el tiempo de permanencia a dicha temperatura para el copolímero 75/25. La curva (1) corresponde a una muestra isotrópica, mientras que la (2) representa el comportamiento de una muestra con orientación en el plano. En esta segunda muestra se observa un primer aumento pequeño de χ_m a 260°C. A partir de 280°C se detecta un nuevo incremento en el valor absoluto de χ_m en donde ya se puede apreciar la dependencia con el tiempo de permanencia hasta alcanzar un valor de saturación que es característico de la temperatura. El mismo proceso se observa a 300°C y 320°C. A esta última temperatura la saturación de la muestra es completa ya que alcanza el valor de isotropización (curva 1). Un proceso similar se observa en la figura III.4.23, que corresponde a una muestra de copolímero 58/42 que alcanza su saturación completa a 280°C. Aunque se suba la temperatura a 300°C el valor de χ_m no varía. El aumento observado de χ_m con la temperatura y el tiempo de

permanencia a cada temperatura se debe a que la dirección del eje molecular se va distribuyendo al azar, de manera que los valores de χ_m obtenidos se aproximan progresivamente al valor de χ en el estado isotrópico. Este valor es mayor que el valor de $\langle\chi\rangle$ correspondiente al valor de la susceptibilidad de los dominios desorientados en el plano de las láminas.

III.4.4 Conclusiones

- Como vimos anteriormente, también en el caso de una orientación uniaxial, la aplicación del campo magnético, en la dirección perpendicular al vector director \mathbf{n} , activa la relajación de las moléculas en la fase nemática.
- El proceso de isotropización de una muestra depende de diversos factores: 1) la composición de la misma, 2) la temperatura, 3) el tiempo de permanencia y 4) la magnitud del campo externo aplicado.
- A partir de medidas magnéticas se comprueba que la mayor presencia de anillos aromáticos de naftaleno, en relación a los anillos aromáticos de benceno, confiere al copoliéster 30/70 una menor fluidez en el estado fundido.
- Para los dos tipos de orientación, uniaxial y planar, la isotropización se alcanza a temperaturas muy superiores a la temperatura de fusión. Para temperaturas cercanas a la temperatura de fusión la pérdida de orientación es sólo parcial.
- Los valores experimentales de anisotropía magnética se han ajustado según una ecuación de KWW. De los parámetros obtenidos se puede concluir que el proceso de relajación se aproxima a un mecanismo del tipo de Debye con tiempos de relajación extremadamente largos.

- Se han construido las curvas maestras de relajación correspondientes a los tres copoliésteres estudiados con lo que se confirma la validez del principio de superposición tiempo-temperatura.

III.5 Mecanismo de orientación molecular en la fase isotrópica en el seno de un campo magnético

III.5.1 Antecedentes

Es bien conocido que algunos cristales líquidos poliméricos pueden orientarse en presencia de campos magnéticos o de campos eléctricos. Existen muchas referencias bibliográficas sobre este fenómeno^[61,62,63,64]. Sin embargo, son poco frecuentes los estudios sobre la cinética de orientación y especialmente con respecto a la cadena principal de polímeros mesogénicos. Probablemente el trabajo más detallado involucrando a un campo magnético es el de Denn y colaboradores^[65,66]. Una ventaja particular de trabajar con copolímeros al azar es que el grado de cristalinidad está limitado y la orientación global de la mesofase no está afectada drásticamente por el proceso de solidificación. Es posible, entonces, que el polímero conserve la orientación después de un enfriamiento rápido en el campo magnético. Además, los cristales que se forman son muy pequeños y pueden mantener la orientación^[62] del fundido. El posible grado de orientación introducido por el campo magnético no sólo depende de su intensidad y del tiempo de aplicación, sino también de la composición y del peso molecular del polímero y de lo que es muy importante, de la célula portadora de la muestra. En el caso de los poliésteres aromáticos mesogénicos situados en un campo magnético, las cadenas moleculares tienden a alinearse en la dirección del campo aplicado.

En este capítulo pretendemos extender el estudio del efecto del campo magnético a los copoliésteres P(HB/HN) 75/25 y 58/42, mediante estudio conjunto de la susceptibilidad diamagnética y la difracción de rayos X a altas temperaturas. Deseamos demostrar que tras el proceso de relajación en la fase nemática (estudiado en el capítulo anterior) es posible llegar a una zona de

temperaturas en la fase isotrópica donde el campo magnético es capaz de producir nuevos fenómenos de orientación.

Somos conscientes de que, aún trabajando en atmósfera de nitrógeno o en el vacío, los materiales pueden sufrir una cierta degradación a temperaturas tan altas. Este hecho debe tenerse en cuenta a la hora de interpretar los resultados.

III.5.2 Anisotropía magnética

III.5.2.1 Resultados y discusión

Se ha medido la susceptibilidad diamagnética de los copoliésteres 75/25 y 58/42 mediante el método de Faraday aplicando un campo magnético de 1.1 T, a varias temperaturas por encima de T_m , en las que las moléculas están inicialmente relajadas y no presentan ningún tipo de orientación. La figura III.5.1 representa la variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de permanencia de una muestra de copoliéster 75/25 a las temperaturas de 340°C y 360°C. Las zonas de puntos más separados entre sí representan medidas experimentales en las que el campo magnético se aplicó durante la obtención del valor de la susceptibilidad y después se desconectó durante cinco minutos hasta pasar a la siguiente medida. Las zonas de puntos de menor periodicidad representan datos experimentales tomados a intervalos de un minuto con el campo magnético aplicado continuamente. El resultado global es que la susceptibilidad diamagnética no sufre ningún cambio a pesar de la variación de los parámetros tiempo, temperatura y campo magnético.

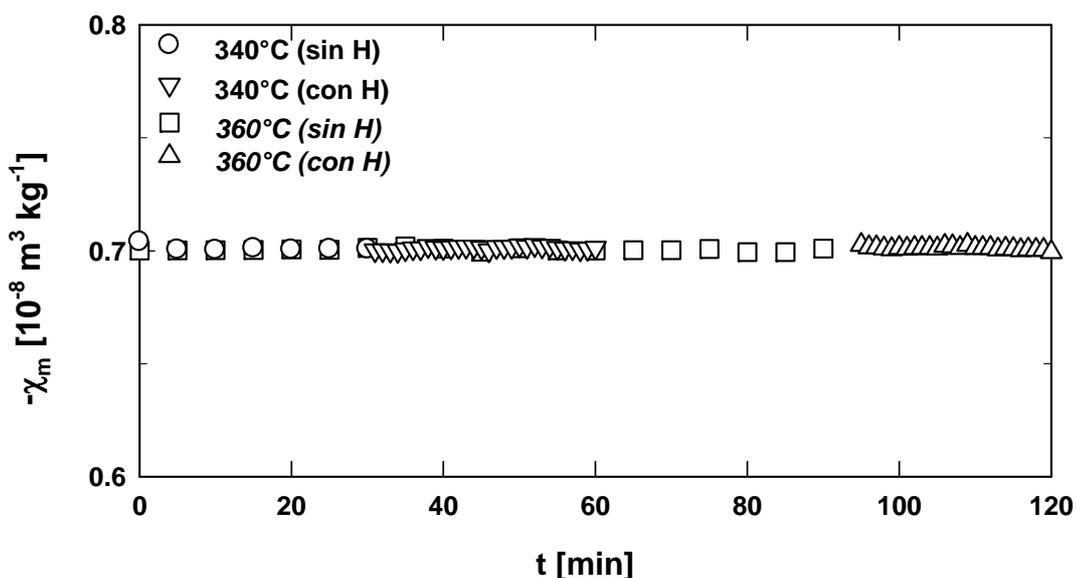


Figura III.5.1: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo para temperaturas de 340°C y 360°C, con el campo magnético aplicado continuamente (con H) y de manera alterna (sin H).

La figura III.5.2, por el contrario, ilustra la variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo de permanencia de una misma muestra a las temperaturas de 340°C, 360°C, y 400°C, con el campo magnético actuando continuamente durante el tiempo de recogida de los datos. Como era de esperar, para las temperaturas de 340°C y 360°C, la susceptibilidad no sufre ningún cambio. A 400°C (círculos abiertos), la susceptibilidad diamagnética disminuye rápidamente hasta alcanzar un valor mínimo, donde permanece constante por unos minutos y después aumenta. Si se suprime el campo magnético (manteniendo la temperatura) durante unos minutos y después se repite el mismo experimento (triángulos negros), se observa que la muestra comienza con un valor de la susceptibilidad muy elevado con respecto al valor inicial que es el valor isotrópico. La diferencia es casi del mismo orden que la subida sufrida en el primer experimento. Después la susceptibilidad disminuye siguiendo una trayectoria lineal. Repitiendo el procedimiento de anular el campo magnético antes de las medidas se obtienen resultados similares (cuadrados negros).

Estos resultados sugieren que se trata de un efecto de orientación donde las moléculas, al disponerse paralelamente a la dirección del campo magnético,

provocan una disminución en el valor absoluto de la susceptibilidad. El aumento posterior de este último valor hace pensar que existen dos efectos opuestos.

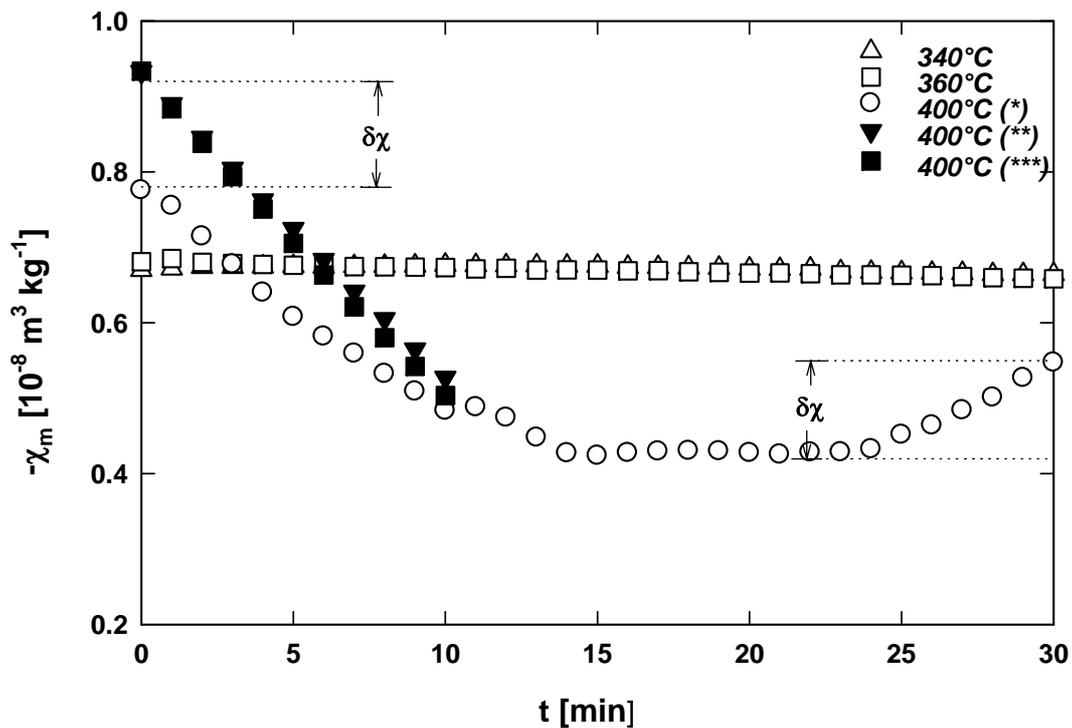


Figura III.5.2: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo para las distintas temperaturas señaladas arriba. El número de asteriscos corresponde a la sucesión temporal de ciclos de medidas a temperatura constante interrumpidos por cortos periodos sin campo magnético.

Si una segunda muestra es mantenida a 380°C con el campo magnético aplicado de forma permanente (figura III.5.3), su comportamiento recuerda al del caso anterior a 400°C, es decir, se observa que el valor absoluto de la susceptibilidad disminuye de manera drástica hasta alcanzar un valor muy pequeño, y vuelve de nuevo a aumentar después de 10 minutos. Con esta misma muestra se aumenta ahora la temperatura a 400°C, después de desconectar el campo magnético, el cual vuelve a actuar una vez la temperatura está estable. El valor absoluto de la susceptibilidad al inicio es muy superior al valor isotrópico. La diferencia con éste es menor que la subida

experimentada a 30 min desde el mínimo de susceptibilidad en el caso de 380°C. Tras el valor inicial, χ_m disminuye más lentamente que para 380°C y sin alcanzar un valor mínimo en el rango de tiempos estudiado. Como ya hemos apuntado es probable que estemos observando dos efectos opuestos: el primero debido al campo magnético que orienta las moléculas en su misma dirección y otro efecto que perturba esta orientación.

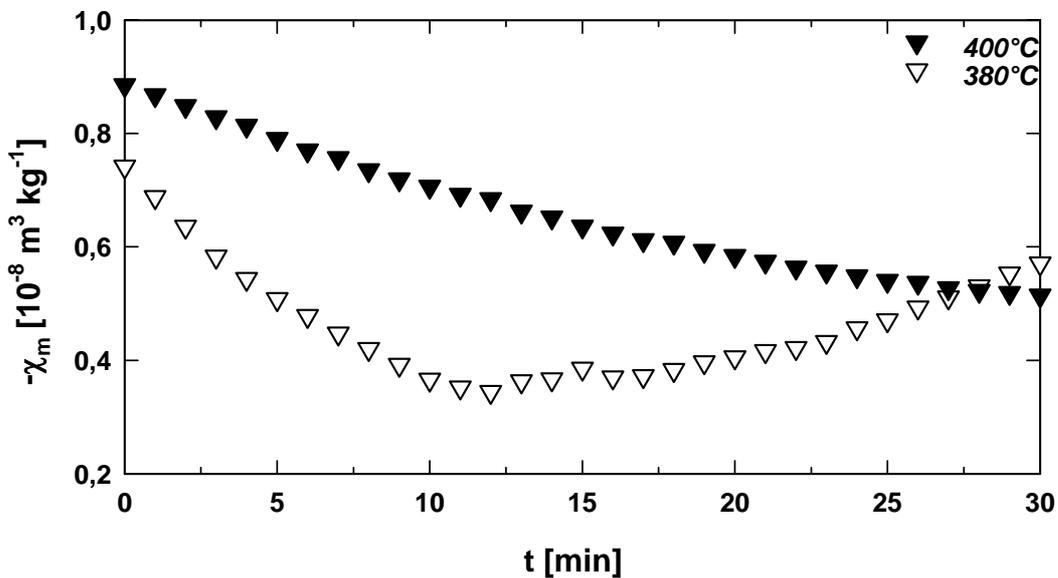


Figura III.5.3: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función del tiempo en el seno del campo magnético para las temperaturas 380°C y 400°C.

Se ha realizado el mismo estudio sobre una muestra de 58/42, a las temperaturas 360°C y 370°C (figura III.5.4). En este caso el efecto del campo magnético es prácticamente nulo.

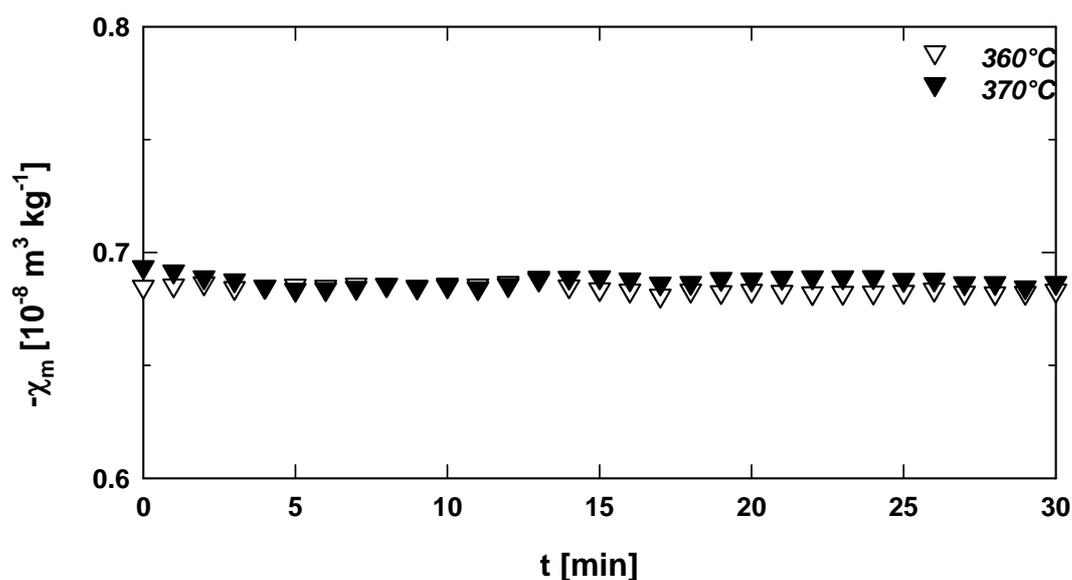


Figura III.5.4: Comportamiento de una muestra de P(HB/HN) 58/42 en el seno del campo magnético de intensidad 1.1 T a las temperaturas de 360°C y 370°C.

III.5.2.2 Efecto orientacional del campo magnético

Como ya hemos visto repetidamente, en el estudio de la cinética de relajación hemos hecho uso de la ecuación de KWW (expresión III.1.5). De la misma manera para procesos de orientación utilizaremos la expresión análoga^[67]:

$$\Delta\chi_m = \Delta\chi_{\max} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad \text{III.5.1}$$

Ello significa que vamos a realizar el ajuste en los tramos en los que la susceptibilidad disminuye y en donde el efecto orientacional es de esperar que predomine.

La figura III.5.5a y b representa el ajuste de los datos experimentales de las figuras III.5.2 y III.5.3 (mismos símbolos) con la ecuación III.5.1. Para la temperatura de 380°C, se obtiene una anisotropía máxima muy grande ($0.827 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$) y con un tiempo medio de orientación muy corto (9.1 min). Con la misma muestra y a $T = 400^\circ\text{C}$ la anisotropía máxima alcanzada

$(0.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$ es menor y el tiempo medio es mayor (24.4 min). Para la primera muestra y a $T = 400^\circ\text{C}$ la anisotropía máxima y el tiempo medio son valores intermedios con respecto a los conseguidos en el caso de la muestra a $T = 380^\circ\text{C}$ y $T = 400^\circ\text{C}$. Se observa que la anisotropía máxima es siempre mayor para 380°C que para 400°C .

Todos los datos experimentales se pueden ajustar con una curva maestra representando $\Delta\chi_m$ en función de $\log(t/\tau)$ en la figura III.5.6, lo cual parece indicar que los procesos de orientación son similares a los procesos de relajación de la orientación anteriormente descritos (III.4.2.2).

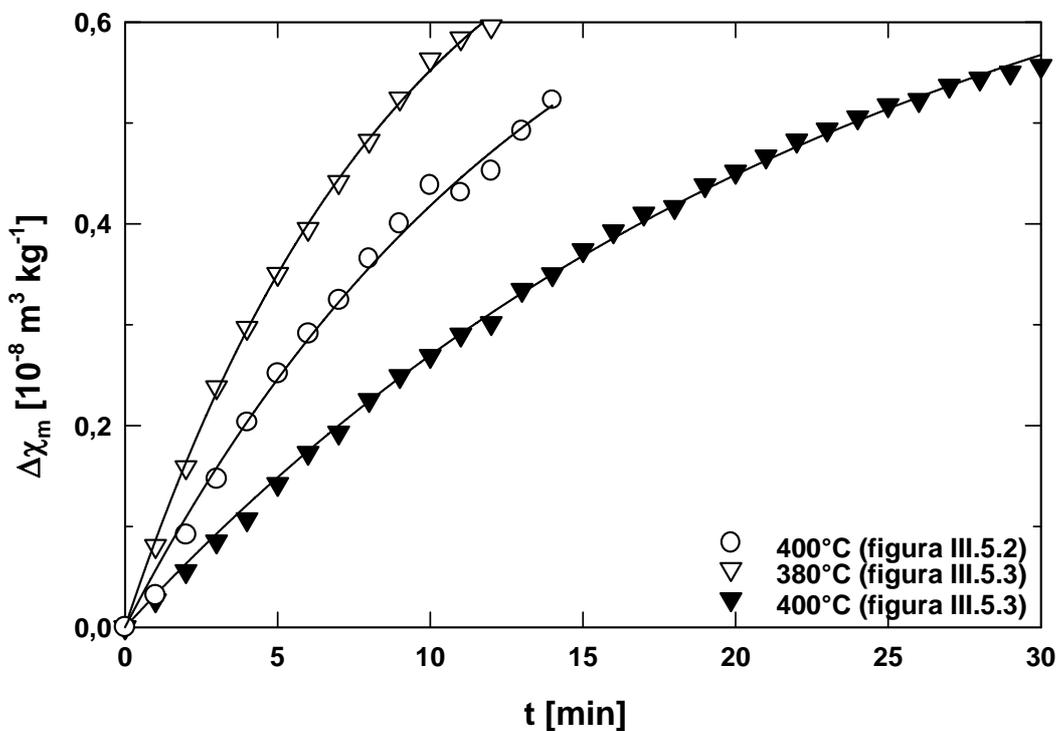


Figura III.5.5a: Ajuste de los datos experimentales de los gráficos III.5.2 y III.5.3 para las temperaturas de 380°C y 400°C .

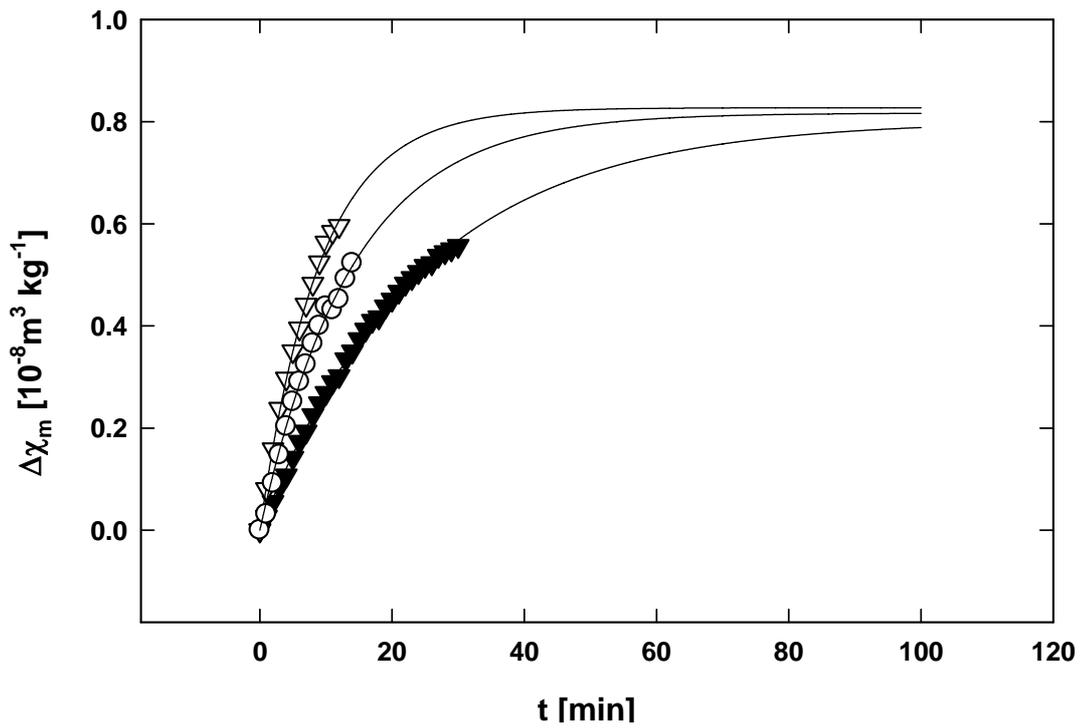


Figura III.5.5b: Valor máximo alcanzado de la anisotropía (mismos datos experimentales y mismos símbolos que en la figura III.5.5a).

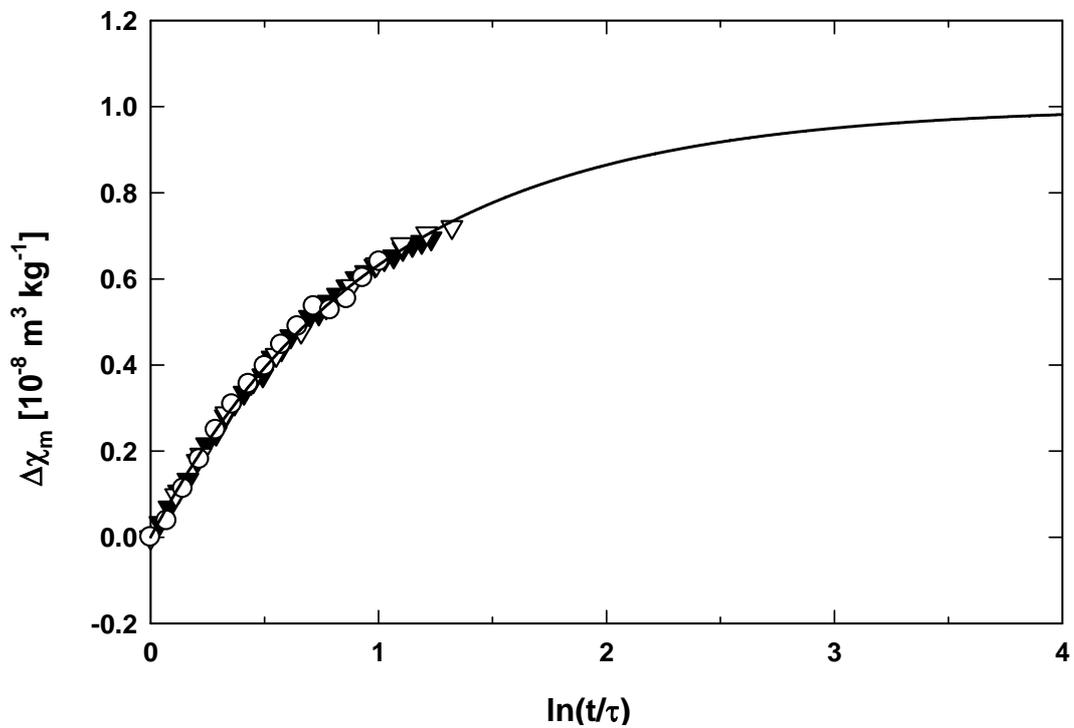


Figura III.5.6: Curva maestra de la variación de la anisotropía en función de $\ln(t/\tau)$, para las temperaturas de la figura III.5.5a, según la ecuación de KWW.

III.5.2.3 Efecto perturbativo del campo magnético

Para poder analizar el último tramo observado de subida de susceptibilidad en función del tiempo recordaremos el caso de cristales líquidos poliméricos de bajo peso molecular en donde se han detectado inestabilidades al aplicar un campo electromagnético. En este caso el tiempo de respuesta de esta inestabilidad depende de la viscosidad de las muestras^[68,69]. Al inicio de nuestros experimentos a altas temperaturas, y antes de aplicar el campo magnético, disponemos de un fluido newtoniano en reposo, donde todas las moléculas están orientadas al azar. Esto representa una situación distinta a la de la mayoría de los trabajos realizados hasta el momento^[70,71], donde el campo magnético se aplica a la fase nématica de manera que su dirección sea perpendicular al vector director \mathbf{n} , y como consecuencia sólo se produce un cambio en la dirección del vector director \mathbf{n} . En nuestro caso, se trata de una muestra isotrópica en la que cada cadena molecular de los copolímeros P(HB/HN), se puede considerar como rígida y puede ser definida por un vector unitario \mathbf{a} . Al aplicar el campo magnético, el vector \mathbf{a} tiende a orientarse paralelamente a la dirección del campo magnético dando lugar a velocidades angulares con respecto a los tres ejes de referencia. Debido a la particular geometría del portamuestras (cilíndrica y abierta en uno de sus extremos), ésta induce un flujo en la muestra en la dirección del eje Z con una distribución de velocidades parabólica (figura III.5.8). Sin embargo, en este caso, el fundido ya no tiene un carácter newtoniano, por lo que la velocidad en contacto con las paredes no es nula. Aparecen pues efectos de tensión de cizalla que son nulos en el centro del recipiente y máximos cerca de las paredes. En este caso es muy probable que se produzca una orientación de las moléculas paralela al plano de las paredes (Figura III.5.9). El segundo efecto que se opone a la orientación se puede atribuir a la aparición de burbujas en la muestra a temperaturas altas debido a procesos de degradación del material o eliminación de los componentes más volátiles. Ello es debido a que las moléculas en la interfase con una burbuja se orientan de una manera tangencial a la misma. Este efecto podría explicar el hecho de que haya una mejor orientación en el caso de los experimentos realizados a 380°C, que en el

caso de aquellos efectuados a 400°C , donde es de esperar una mayor densidad de burbujas.

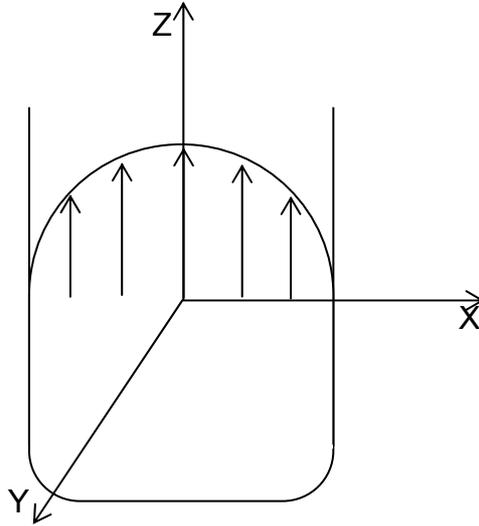


Figura III.5.8: Distribución de la velocidad del fluido dentro de un recipiente cilíndrico.

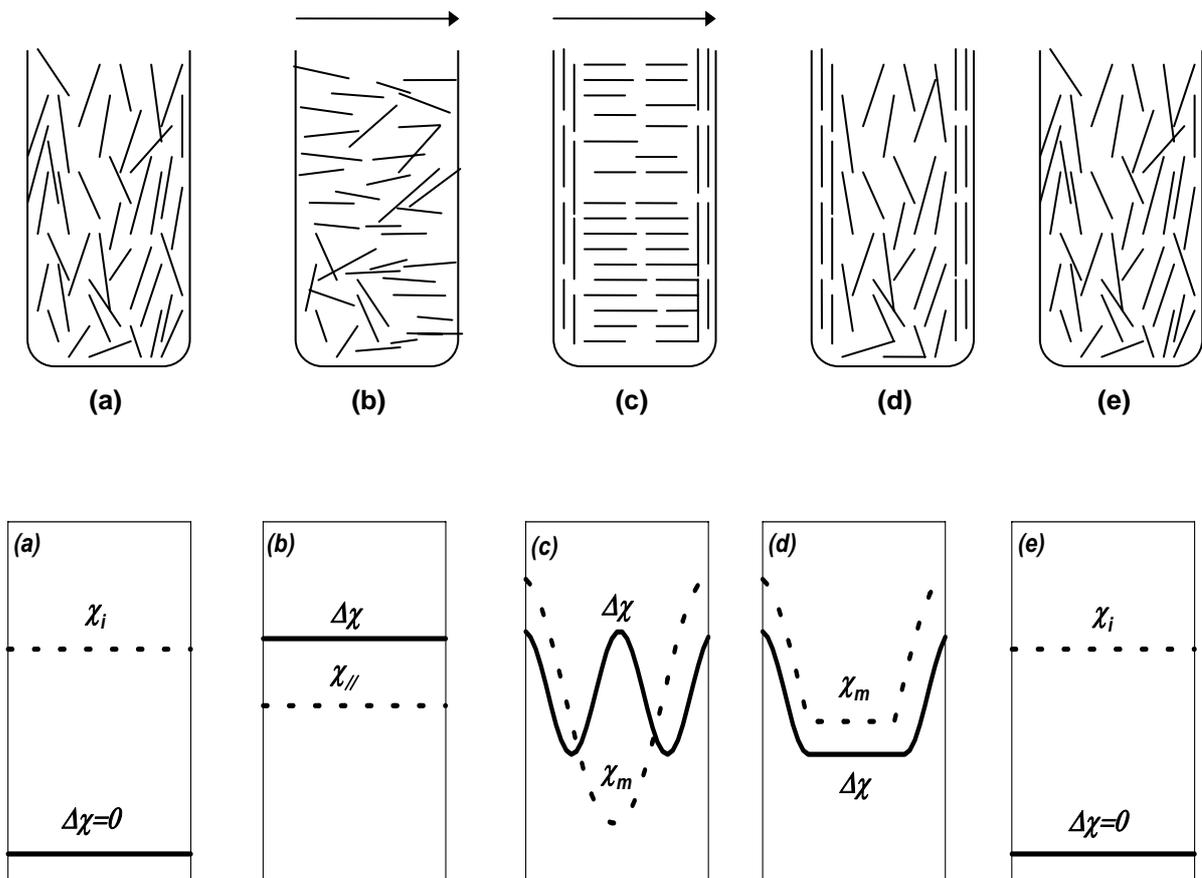


Figura III.5.9: Comportamiento de una muestra de P(HB/HN) 75/25 dentro de un portamuestras cilíndrico. Las figuras de arriba muestran esquemáticamente este comportamiento (la flecha indica la dirección del campo magnético). Las figuras inferiores muestran la distribución de la susceptibilidad y la anisotropía.

III.5.3 Difracción de rayos X

Con objeto de complementar con información adicional los fenómenos de orientación producidos a altas temperaturas, recurrimos a realizar un estudio mediante difracción de rayos X.

Para preparar las muestras se ha usado un recipiente cilíndrico de unos 6 mm de diámetro donde se colocan las muestras de P(HB/HN) de 8 mm de altura. Se sitúa el recipiente en el microhorno a las mismas temperaturas estudiadas en el apartado anterior y en el seno del campo magnético. Tras

mantener la muestra en dichas condiciones durante un tiempo variable, se enfría rápidamente manteniendo el campo magnético. Posteriormente, se separa la sección central de la muestra cilíndrica en una dirección paralela al campo magnético y con un espesor de 2 mm. Esta sección se coloca perpendicularmente al haz de rayos X y se obtiene diagramas bidimensionales de difracción.

III.5.3.1 Resultados y discusión

Para el copoliéster 75/25, se utilizaron temperaturas de orientación de 380°C y 400°C con una intensidad del campo magnético de 1.1T y 0.8 T. Los cortes azimutales que corresponden al máximo de la reflexión 110, que es la más intensa de los diagramas orientados de rayos X^[37], están recogidos en las figuras III.5.10, III.5.11 y III.5.12.

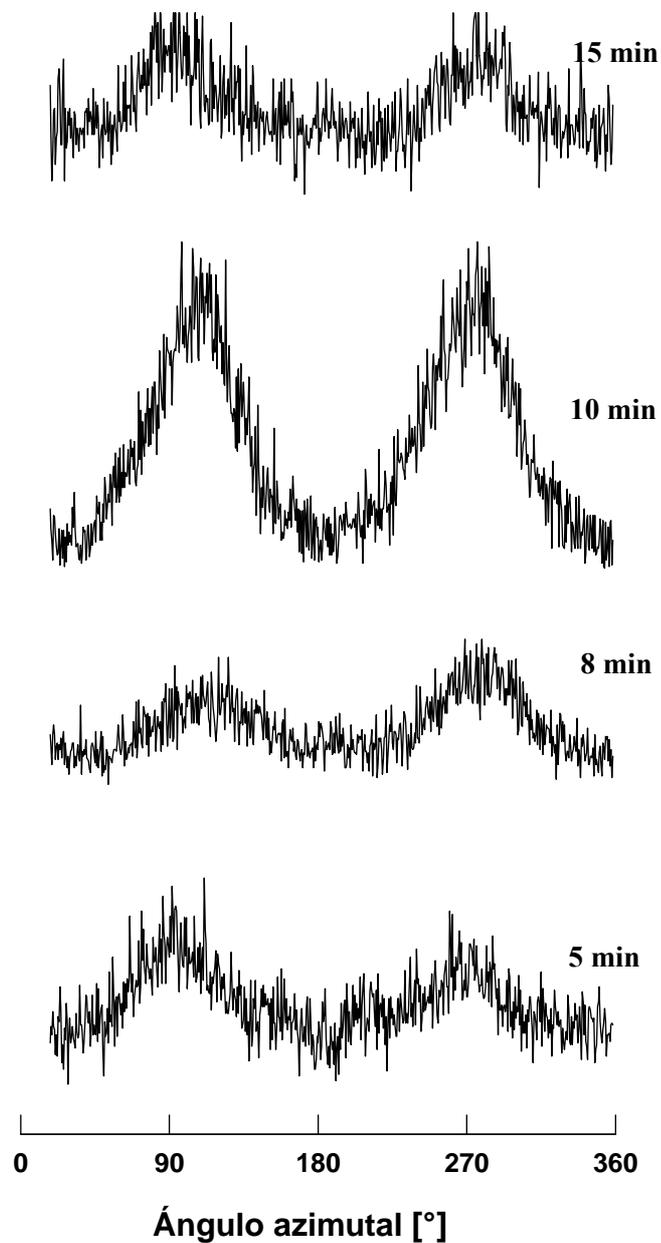


Figura III.5.10: Cortes azimutales de los diagramas bidimensionales de rayos X correspondientes a muestras de P(HB/HN) 75/25 en la dirección perpendicular al campo magnético de 0.8 T, tras haber permanecido los tiempos arriba señalados a 400°C y haber sido después rápidamente enfriadas.

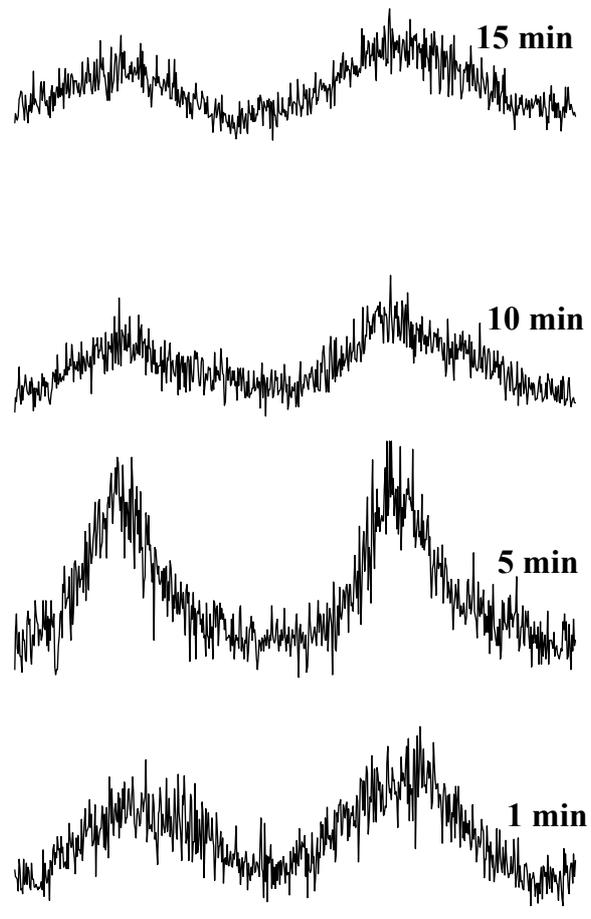


Figura III.5.11: Idem a III.5.10 con un campo magnético de 1.1 T.

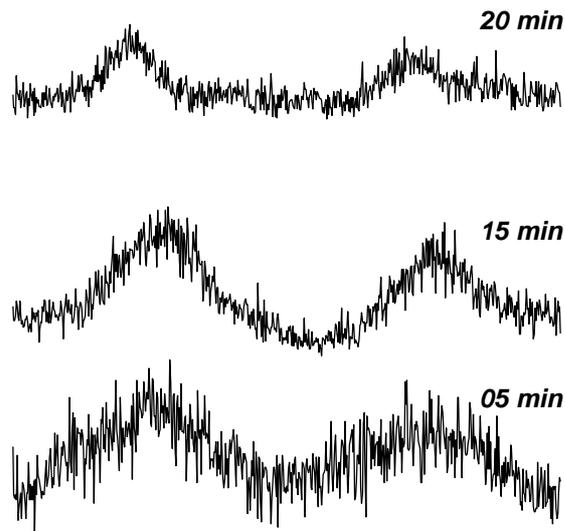


Figura III.5.12: Idem a III.5.10 con un campo magnético de 1.1 T y a 380°C.

A partir de los diagramas de difracción obtenidos se ha calculado el parámetro S de orden, según Hermans, y los resultados se han representado en la figura III.5.13 (a y b).

La figura III.5.13a representa la variación temporal del parámetro S de las muestras sometidas a un campo fijo de 1.1 T a dos temperaturas diferentes (380°C y 400°C). Se observa que a la temperatura más alta, el grado de orientación aumenta con mayor rapidez. El valor máximo de S es similar en ambos casos, con una tendencia a la disminución para tiempos mayores. El máximo a 400°C se alcanza a un tiempo inferior a los 5 min, mientras que a 380°C se encuentra a 10 min.

En la figura III.5.13b se ilustra la dependencia con el campo magnético para una temperatura fija de 400°C. En este caso el campo más intenso da lugar a un crecimiento más rápido de la orientación, aunque como en la figura anterior los valores máximos de S no sufren apenas cambios. Esta dependencia con el tiempo ha sido también observada en una serie de poliésteres con características de cristal líquido de cadena principal^[72,73].

Por su parte, el copoliéster 58/42 no se orienta en el campo magnético (figura III.5.14) (Sólo hay ligeros indicios a 380°C). Podría, por tanto, concluirse que las intensidades de campo magnético utilizadas son insuficientes para orientar las moléculas.

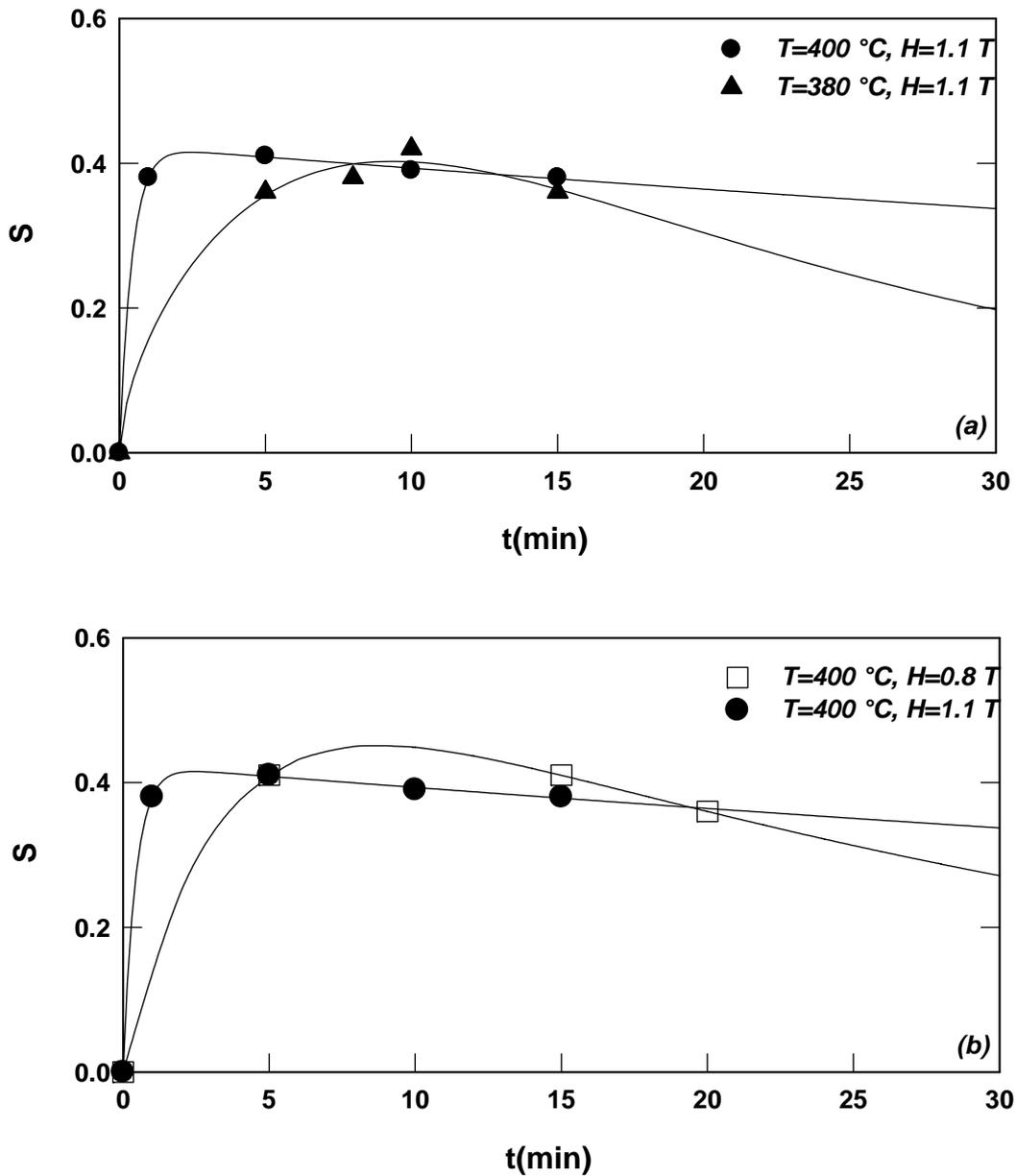


Figura III.5.13: Parámetro de orden S en función del tiempo de permanencia t en el seno de un campo magnético para el copoliéster 75/25, medido a temperatura ambiente después de un rápido enfriado. a) H constante y b) T constante.

Por último, con objeto de comprobar que el campo magnético es efectivamente responsable de la orientación alcanzada, se realizaron diagramas de rayos X en muestras donde el campo no había estado actuando. En la figura III.5.15 se representan dos ejemplos, después de haber mantenido las muestras durante 5 min a las temperaturas de 380°C y 400°C. Las diferencias en orientación son claras con respecto a las figuras precedentes.

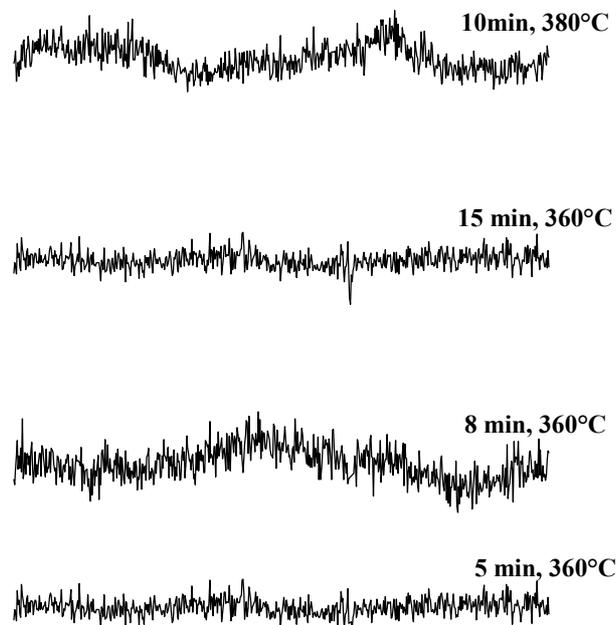


Figura III.5.14: Idem a III.5.10 para P(HB/HN) 58/42 con un campo magnético de intensidad 1.1 T y a 360°C y 380°C de temperatura.

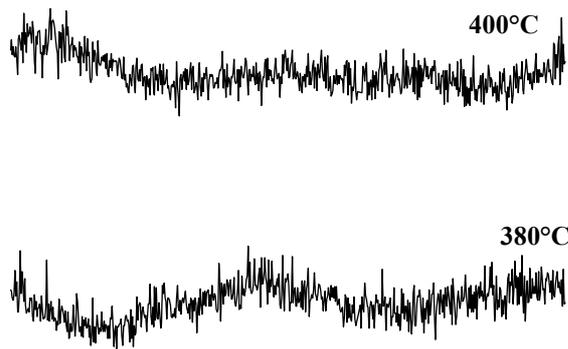


Figura III.5.15: Cortes azimutales de los diagramas de rayos X de P(HB/HN) 75/25 tras una permanencia de 5 min a 380°C y 400°C sin campo magnético aplicado.

III.5.4 Comparación de los resultados utilizando las técnicas de susceptibilidad y difracción de rayos X

Para discutir conjuntamente los resultados obtenidos previamente es conveniente tener en cuenta los siguientes factores:

- 1) Los resultados del parámetro de orden S están obtenidos a temperatura ambiente, después de un enfriamiento rápido desde la temperatura del fundido. La anisotropía, por el contrario está medida “in situ”. Ello implica que a temperatura ambiente ha existido un proceso posterior de cristalización. Algunos autores^[67] afirman, sin embargo, que este proceso no influye en el grado de orientación de este tipo de sistemas.
- 2) El portamuestras utilizado para la preparación de muestras de rayos X, tiene un diámetro mayor (6 mm) al usado en las medidas magnéticas (4 mm). En consecuencia los efectos, anteriormente descritos, de interacción con los paredes serán menores en el primer caso.
- 3) Por último, la anisotropía ofrece una visión del estado de la muestra en su conjunto (zona central y zonas próximas a las paredes); mientras que mediante difracción iluminamos una zona más localizada de la muestra que corresponde a una zona interior.

Con estas limitaciones, está claro que sólo podemos realizar una comparación cualitativa de los resultados.

En la figura III.5.16 se recogen los resultados de anisotropía magnética y parámetro de orden para muestras sometidas a un campo de 1.1 T y dos temperaturas diferentes: a) 400°C y b) 380°C.

En ambos casos en los primeros minutos, el parámetro de orden S aumenta más rápidamente que la correspondiente anisotropía magnética. Ello es debido, en primer lugar, a que S proporciona información sólo sobre la orientación de la fase cristalina del sistema, una vez éste ha sido rápidamente enfriado. Es lógico pensar que los cristales surjan de los dominios con mejor orientación producida por el campo magnético.

Ambos tipos de medidas demuestran también, como ya se ha señalado, que existen dos tipos de procesos que compiten en el proceso de orientación. Con la anisotropía magnética se observa una disminución más drástica de su valor global, probablemente debido a la orientación perpendicular al campo magnético que se llega a inducir cerca de los paredes del portamuestras. El parámetro S, que refleja la porción central, no recoge información sobre esa nueva dirección de orientación y, por tanto, mantiene los valores de orientación paralelos al campo, con una lenta disminución debido a la influencia que desde el exterior puede irse transmitiendo hacia el interior. La figura III.5.17 recoge independientemente la contribución de la orientación producida por el campo magnético. Esto es un ajuste de KWW correspondiente al tramo de subida de la figura III.5.16. Se ve claramente que en el caso del experimento realizado por difracción de rayos X, el valor máximo de orientación se alcanza más rápido que en el caso de la anisotropía magnética. Ello es debido a que el diámetro del portamuestras en el primer caso es superior al segundo, ya que el valor crítico de la intensidad del campo magnético (el valor con el que el campo empieza a orientar las moléculas), es inversamente proporcional a ese diámetro^[69].

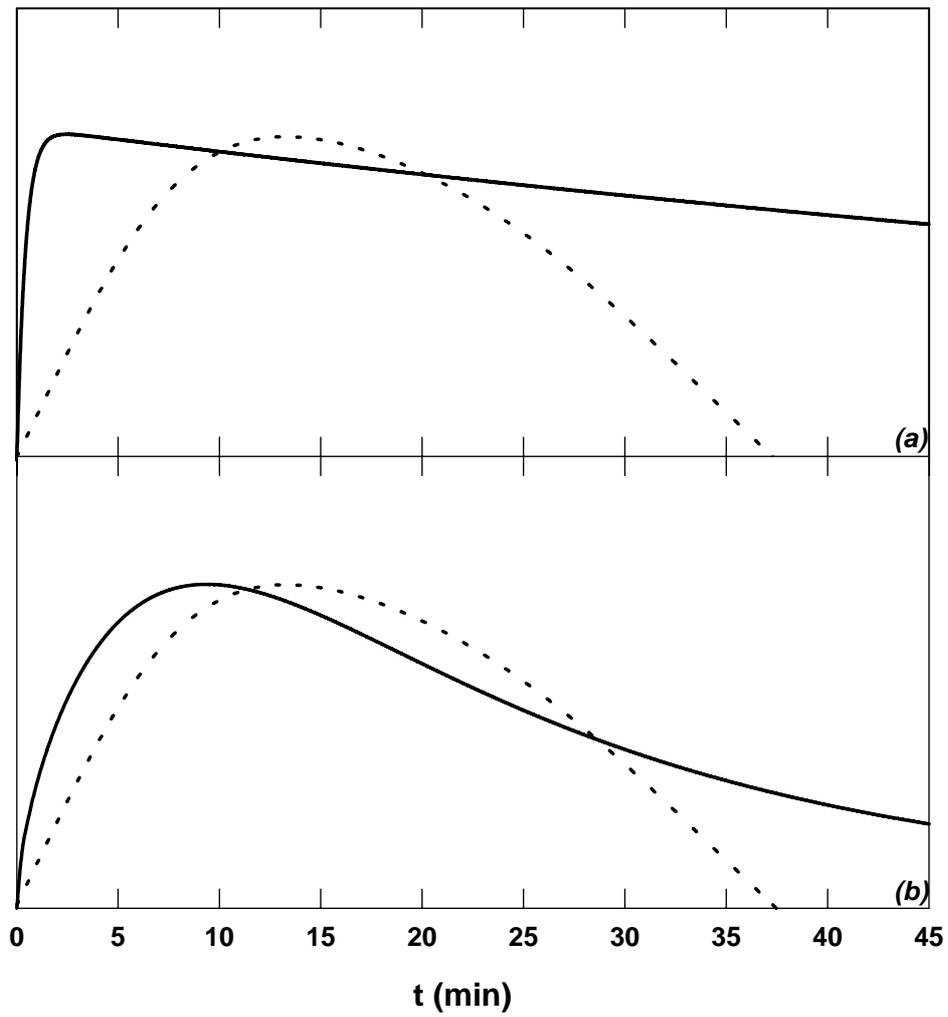


Figura III.5.16: Representación de la variación de la anisotropía magnética (línea discontinua) y del parámetro de orden (línea continua), para las temperaturas de 400°C (a) y 380°C (b).

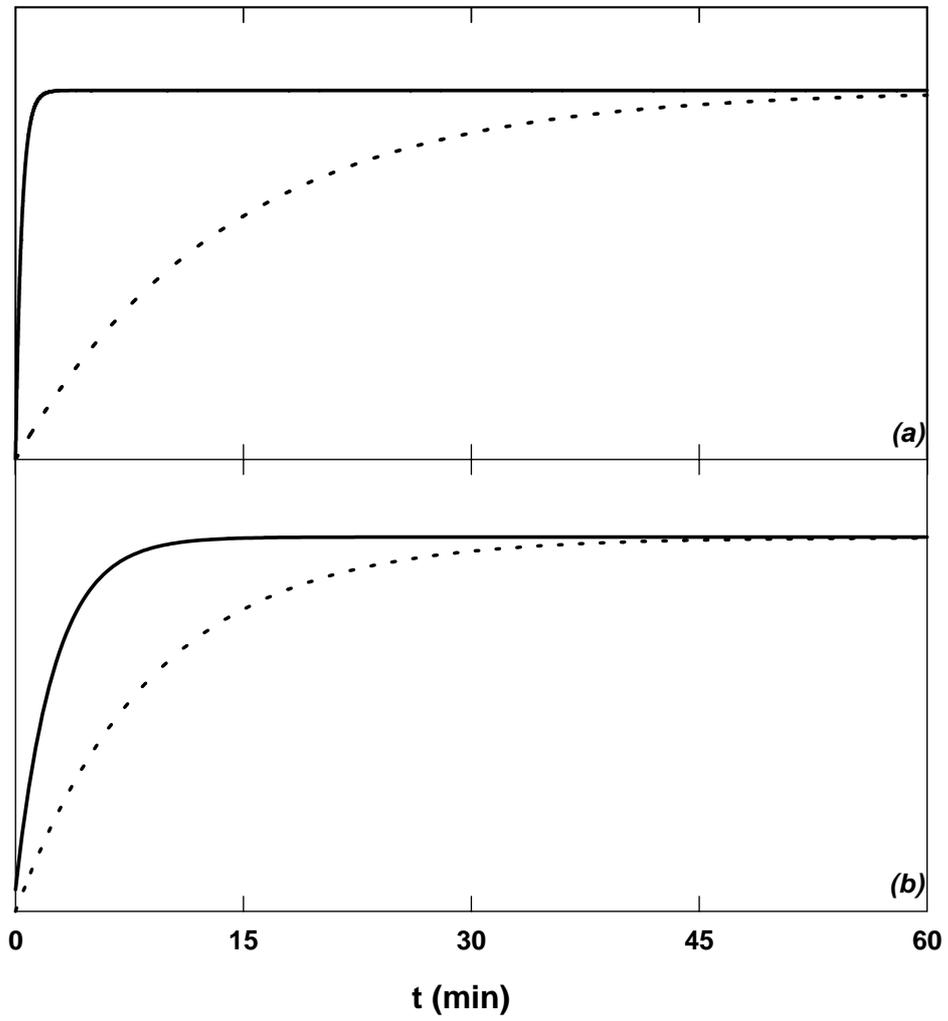


Figura III.5.17: Idem III.5.16 con sólo la parte de orientación.

III.5.5 Conclusiones

- Los resultados obtenidos mediante dos técnicas, susceptibilidad y difracción de rayos X, demuestran que el copoliéster 75/25 es capaz de orientarse en el campo magnético, para las dos intensidades utilizadas $H = 1.1$ T y $H = 0.8$ T. Su homólogo 58/42, en cambio, no presenta este fenómeno.
- Cuando el campo magnético tiende a orientar las moléculas en su misma dirección puede generar un flujo orientacional perpendicular al primero. Ello se produce principalmente en las zonas próximas a las paredes del portamuestras, pudiendo llegar a perturbar la orientación principal del campo.
- La cinética de orientación depende tanto de la intensidad del campo magnético como de las dimensiones de la muestra.

APÉNDICE 1

Cálculo de la susceptibilidad magnética

Forma LH:

En el caso de muestras en forma LH que, como se ha indicado, son láminas apiladas horizontalmente en planos paralelos al plano XY, resulta un modelo en el que los anillos aromáticos en promedio, adoptan una disposición preferentemente paralela al plano de la película, con una desviación φ de dicho plano. La susceptibilidad diamagnética calculada para $\theta = 0$ y φ variable (ver esquema III.1.2) es:

$$\chi_{\varphi} = \begin{pmatrix} 0 & \cos\varphi & \sin\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \cos\varphi \\ \sin\varphi \end{pmatrix}$$

$$\chi_{\varphi} = \chi_{//} + \text{sen}^2\varphi(\chi_{\perp} - \chi_{//}) \quad 1.1$$

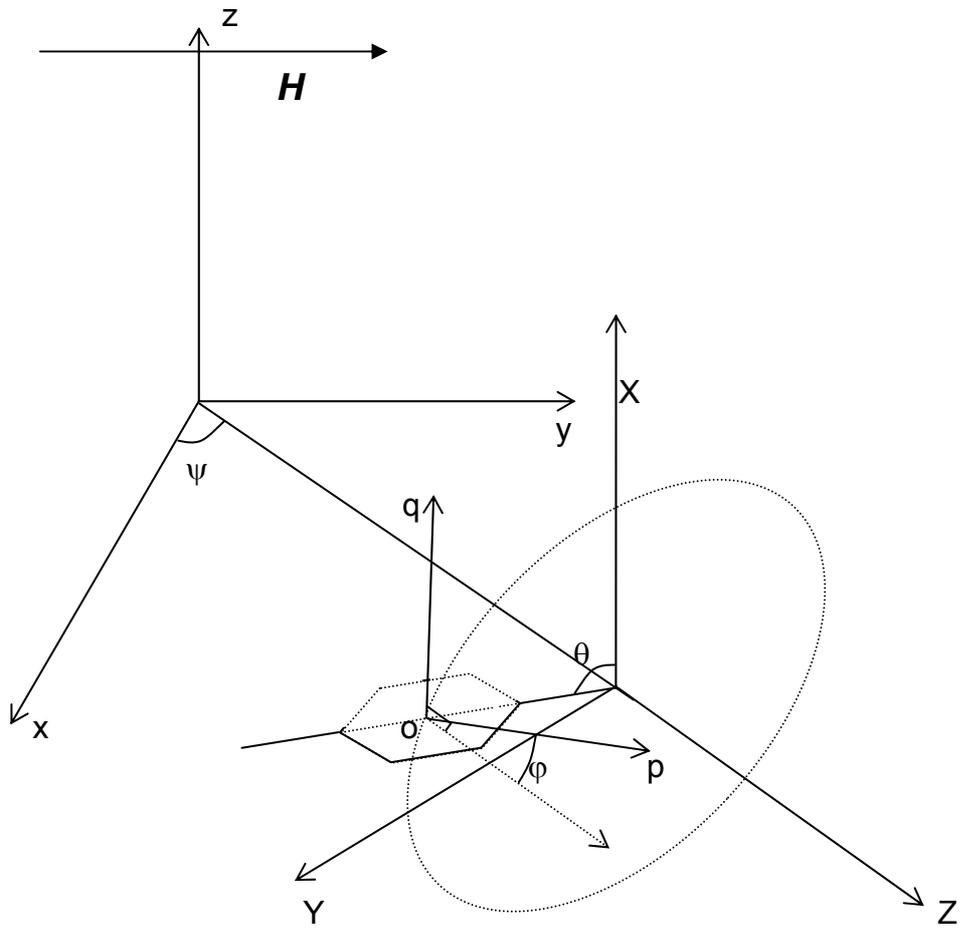
Para $\theta = \frac{\pi}{2}$ y φ variable se comprueba inmediatamente que la susceptibilidad es mínima e igual a $\chi_{//}$.

Ahora haciendo variar tanto a θ como a φ :

$$\chi = \begin{pmatrix} \cos\theta & \text{sen}\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_{\varphi} & 0 \\ 0 & \chi_{//} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \text{sen}\theta \end{pmatrix}$$

siendo el resultado final:

$$\chi = \chi_{//} + \text{sen}^2\varphi \cos^2\theta (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \quad 1.2$$



Esquema 1.1: Representación de un anillo bencénico suponiendo que el plano XY del esquema III.1.2 es tangente a una superficie cilíndrica, cuyo eje z es perpendicular al campo magnético H.

que es la susceptibilidad calculada tomando como referencia el plano XY de los anillos bencénicos.

En las figuras 1.1 y 1.2 se representa, respectivamente, la variación de la susceptibilidad según la ecuación 1.2 en función de φ y de θ .

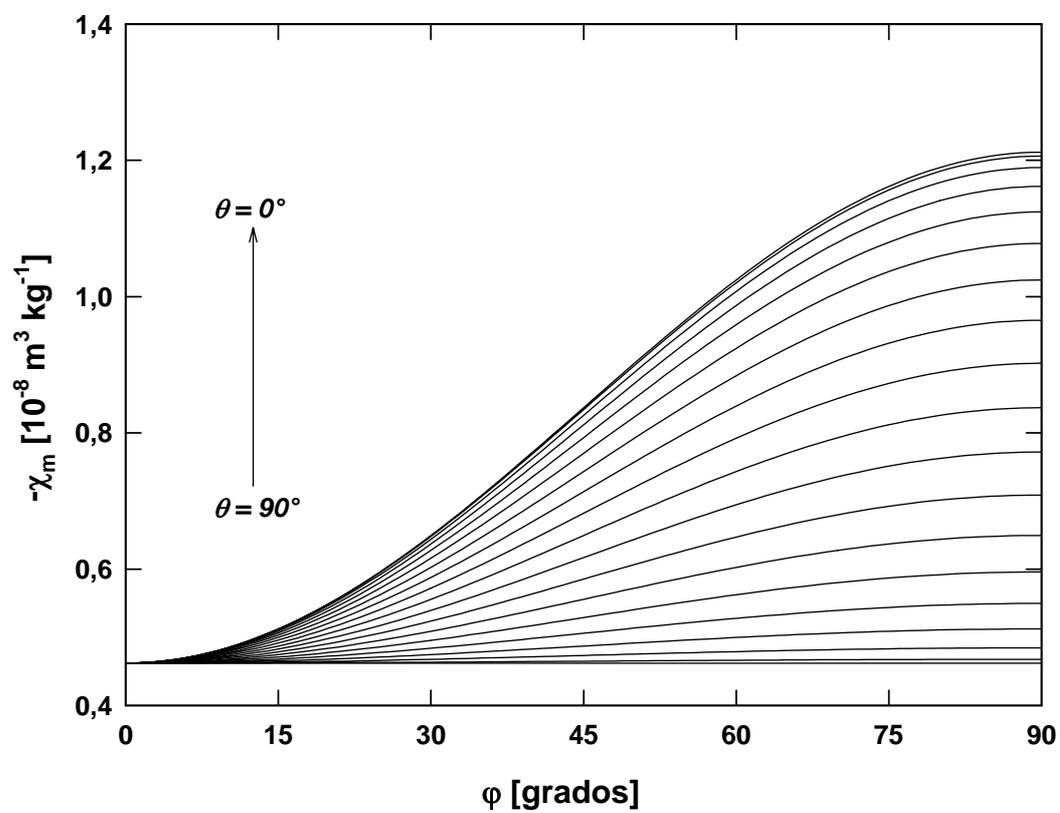


Figura 1.1: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función del ángulo ϕ para valores de θ que varían en intervalos de 5° . χ alcanza valores mínimos absolutos para $\theta = 90^\circ$ y máximos para $\theta = 0$.

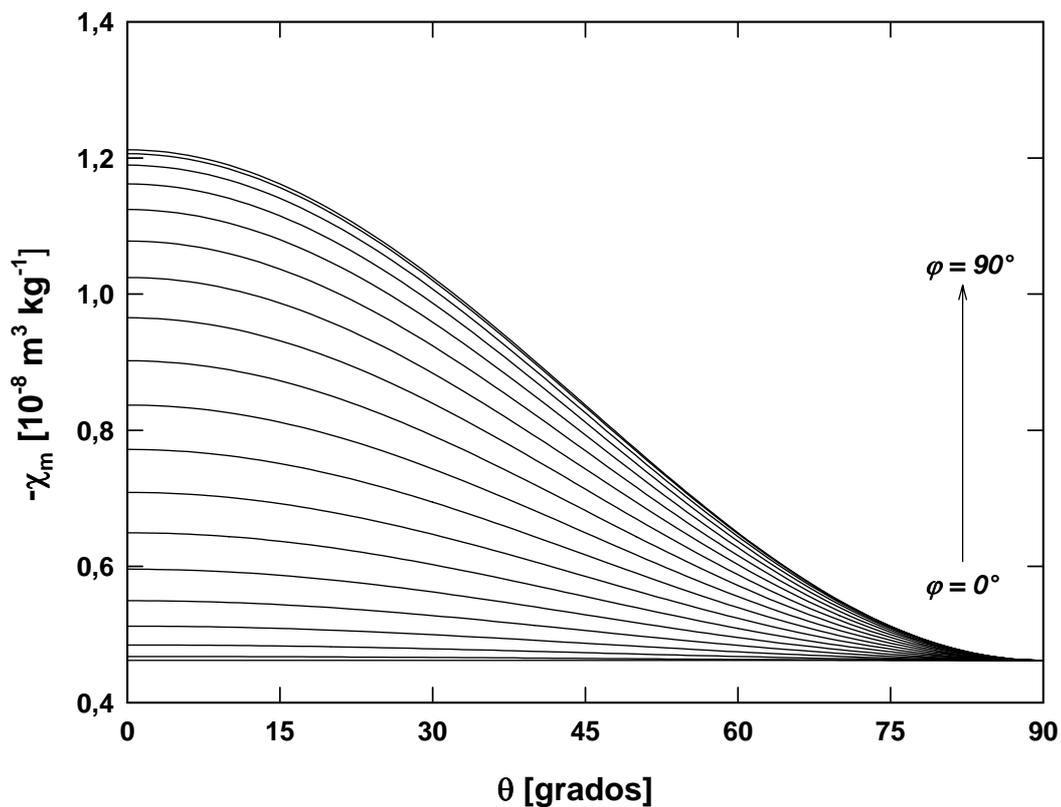


Figura 1.2: Variación de la susceptibilidad diamagnética en función del ángulo θ para valores de φ que varían en intervalos de 5° . χ alcanza valores máximos absolutos para $\varphi = 90^\circ$ y valores mínimos para $\varphi = 0^\circ$.

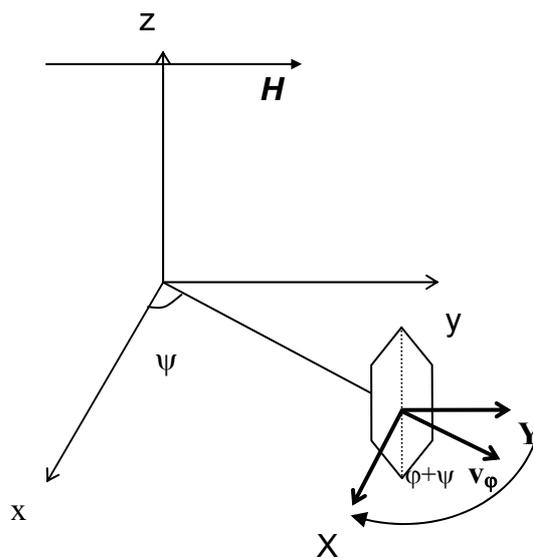
Forma LE:

El modelo utilizado para el cálculo de la susceptibilidad en el caso de muestras en forma LE está representado en el esquema 1.1. Estas muestras son láminas enrolladas en espiral que se asemejan a un conjunto de superficies cilíndricas de radio variable.

El ángulo ψ define la rotación sobre las superficies cilíndricas del sistema de referencia (x y z) donde se encuentra un anillo bencénico genérico. Los ángulos φ y θ representan las otras dos rotaciones posibles del anillo en su sistema de referencia (X Y Z) y son análogos al caso anterior (esquema III.1.2). Supongamos como hicimos previamente que todos los anillos están preferentemente en el plano de la película, ello implica que todos los anillos se encuentran dentro de planos tangentes a las superficies cilíndricas.

- Tomando el ángulo $\theta = 0$, la proyección de las componentes de la susceptibilidad del anillo, (esquema 1.2) se hace sobre los dos planos xz e yz, siendo proporcionales a $(\text{sen}(\psi + \varphi) \text{ cos}(\psi + \varphi))$ respectivamente. Para $\psi + \varphi = 0$ el plano del anillo es paralelo al plano yz donde está contenido el campo magnético. Por lo tanto resulta una susceptibilidad mínima, que es $\chi_{//}$. Para $\psi + \varphi = \frac{\pi}{2}$, el plano del anillo es paralelo al plano xz, y la susceptibilidad es máxima e igual a χ_{\perp} . La susceptibilidad en el caso general, intermedio entre estos dos estados, es:

$$\chi = \chi_{//} + \text{sen}^2(\psi + \varphi)(\chi_{\perp} - \chi_{//}) \quad 1.3$$

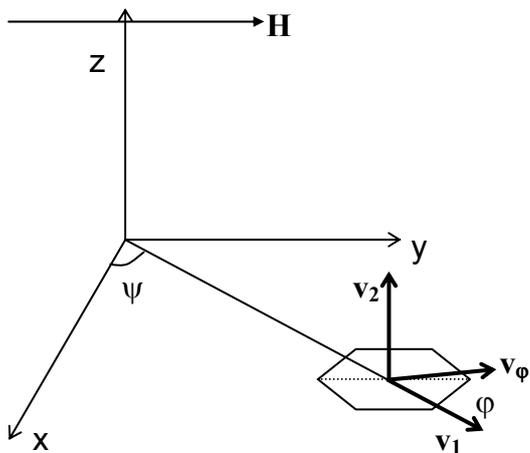


Esquema 1.2: Modelo correspondiente a $\theta = 0$.

- Para el ángulo $\theta = \frac{\pi}{2}$ (esquema 1.3), la susceptibilidad dependerá de los ángulos φ y ψ de la siguiente manera:

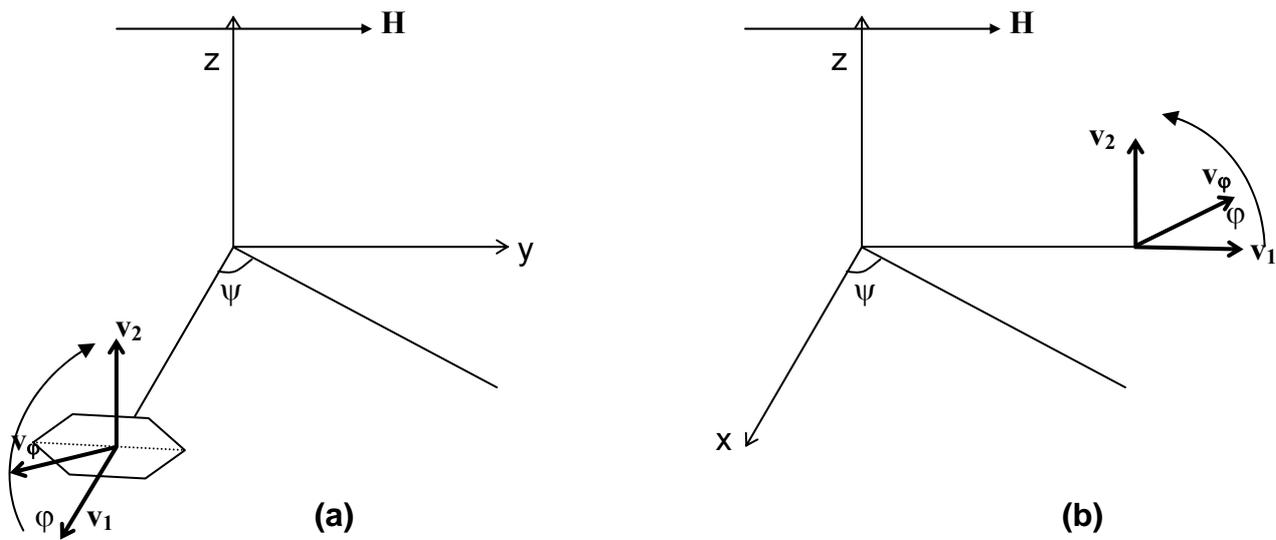
Vamos a definir tres vectores unitarios: \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 y \mathbf{v}_φ .

\mathbf{v}_1 está contenido en el plano de la película, \mathbf{v}_2 es perpendicular a dicho plano y \mathbf{v}_φ es perpendicular al plano del anillo aromático.



Esquema 1.3: modelo correspondiente a $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Para $\psi = 0$ (esquema 1.4 (a)) el valor de la susceptibilidad es mínimo ($\chi_{//}$) e independiente de ϕ .



Esquema 1.4: (a) $\psi = 0$, (b) $\psi = \frac{\pi}{2}$.

Para $\psi = \frac{\pi}{2}$ (esquema 1.4 (b)), la susceptibilidad correspondiente a las dos posiciones extremas de φ , 0 y $\frac{\pi}{2}$, resulta ser máxima (χ_{\perp}) y mínima (χ_{\parallel}) respectivamente. Para el caso general, $0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$, la susceptibilidad es:

$$\chi = \chi_{\parallel} + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \text{sen}^2 \varphi \quad 1.4$$

Para $0 \leq \psi \leq \frac{\pi}{2}$ (esquema 1.3) la susceptibilidad es:

$$\chi = \text{sen}^2 \psi (\chi_{\perp} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \text{sen}^2 \varphi) + \chi_{\parallel} \text{cos}^2 \psi \quad 1.5$$

para $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$, $0 \leq \varphi \leq \frac{\pi}{2}$ la susceptibilidad es:

$$\chi = \chi_{\parallel} + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \text{sen}^2 \psi \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \varphi + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \text{cos}^2 \theta \text{sen}^2 (\psi + \varphi) \quad 1.6$$

como ψ es un ángulo de barrido que recorre toda la superficie de un cilindro debemos integrar entre 0 y 2π , siendo la susceptibilidad final:

$$\chi = \chi_{\parallel} + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \varphi \frac{\int_0^{2\pi} \text{sen}^2 \psi \, d\psi}{\int_0^{2\pi} d\psi} + (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) \text{cos}^2 \theta \frac{\int_0^{2\pi} \text{sen}^2 (\psi + \varphi) \, d\psi}{\int_0^{2\pi} d\psi}$$

$$\Rightarrow \chi = \chi_{\parallel} + \frac{1}{2} (\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) (1 - \text{sen}^2 \theta \text{sen}^2 \varphi) \quad 1.7$$

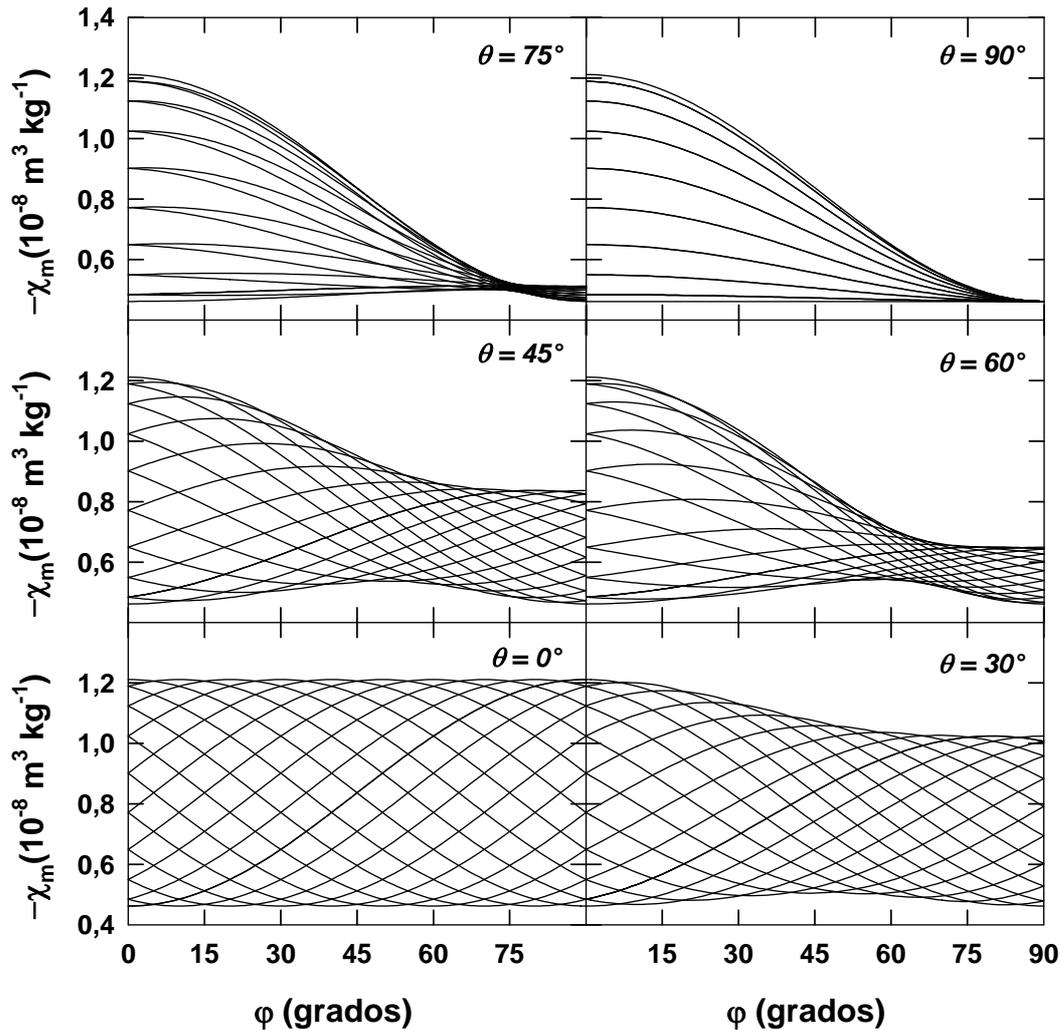


Figura 1.3: Variación de la susceptibilidad en función de φ para $0 \leq \psi \leq \pi$.

La figura 1.3 ilustra la representación gráfica de la ecuación 1.6 en función de φ para $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$, y 90° , y para valores de ψ , $0 \leq \psi \leq \pi$ con una variación de 10 grados.

ψ es el ángulo de barrido, que recorre toda la superficie del recipiente cilíndrico describiendo una trayectoria circular. El valor obtenido experimentalmente en las muestras en forma LE debe ser el promedio de todos los valores calculados para $0 \leq \psi \leq 2\pi$, siendo los ángulos φ y θ fijos. En la figura 1.4 se representa la variación de la susceptibilidad en función del ángulo φ para un ángulo θ determinado. Es de destacar que el valor máximo

alcanzado depende claramente de θ . Cuanto mayor es el ángulo θ menor es el valor máximo de χ .

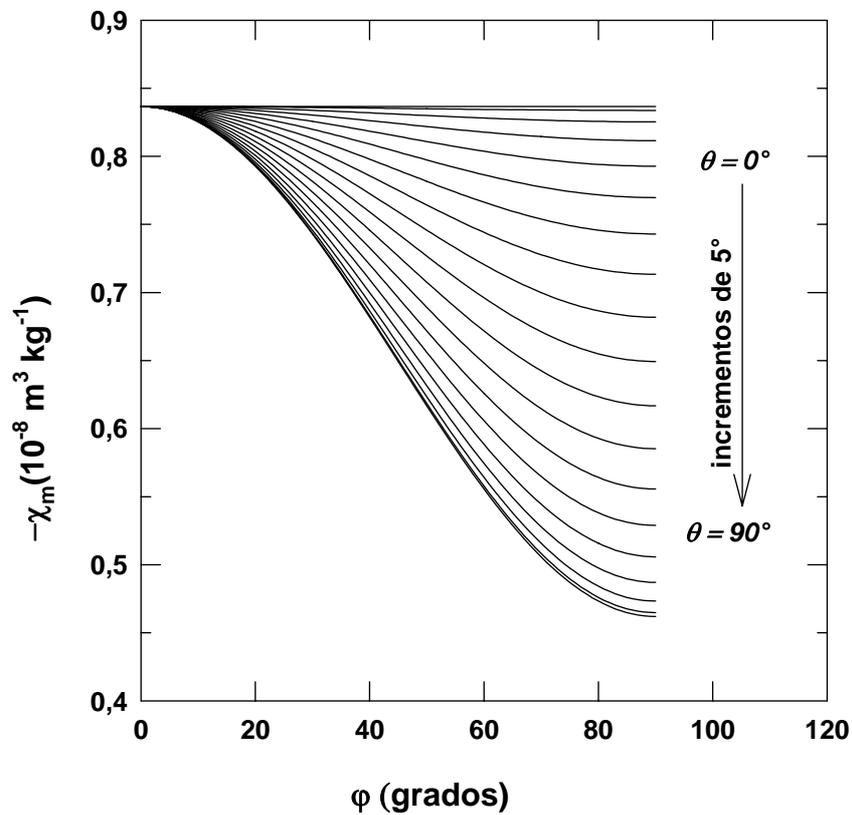
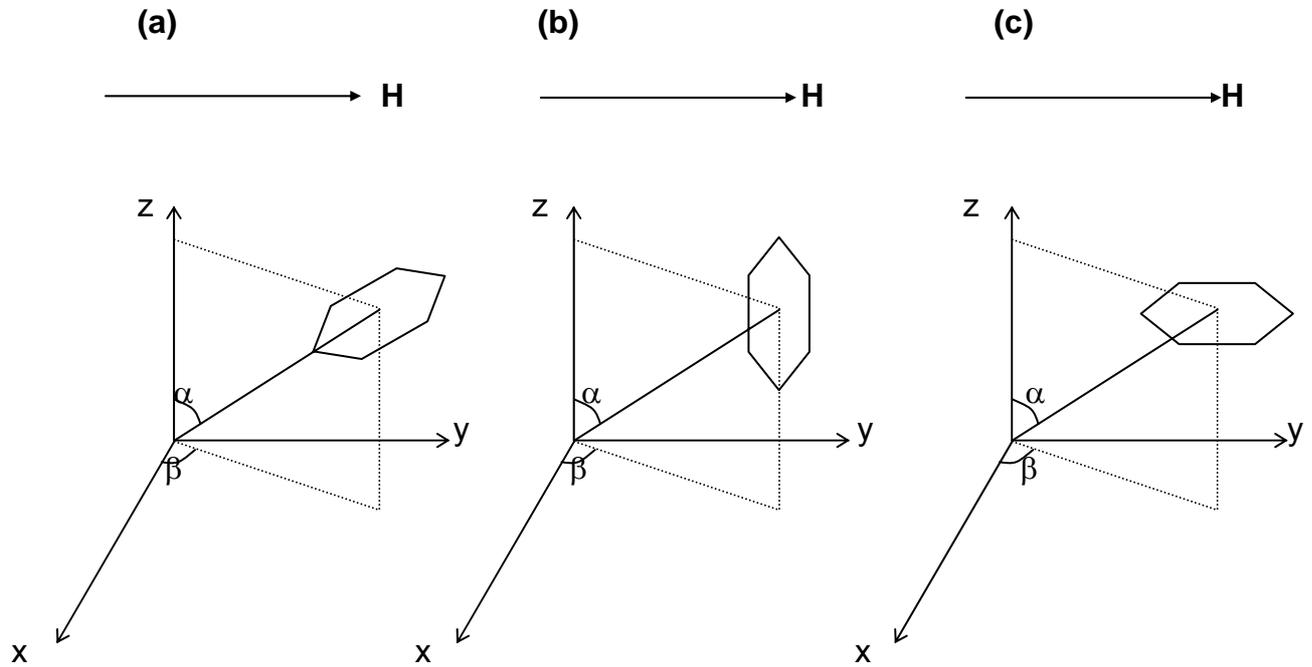


Figura 1.4: Variación de la susceptibilidad en función del ángulo φ en una muestra de forma LE.

Forma MG:

Por último para las muestras granulares (forma MG), se considera una distribución al azar de anillos aromáticos según todas las direcciones del espacio que están descritas por las tres posiciones del esquema 1.5. Ello produce una susceptibilidad magnética promedio:



Esquema 1.5: Posibles posiciones que puede adoptar un anillo en el espacio.

Posición (a)

La susceptibilidad es:

$$\chi = \chi_{//} \text{sen}^2\alpha \text{sen}^2\beta + \chi_{\perp} \text{sen}^2\alpha \text{cos}^2\beta + (\chi_{//} - \chi_{\perp}) \text{sen}^2\alpha \text{cos}^2\beta \text{sen}^2\varphi + \text{cos}^2\alpha + (\chi_{//} - \chi_{\perp}) \text{cos}^2\alpha \text{sen}^2(\varphi + \beta) \tag{1.8}$$

integrando la ecuación 1.8 para $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ y $0 \leq \beta \leq 2\pi$ el resultado es:

$$\chi = \frac{1}{2}(\chi_{\perp} + \chi_{//}) + \frac{1}{4}(\chi_{//} - \chi_{\perp}) \text{sen}^2\varphi \tag{1.9}$$

Posición (b)

$$\chi = \text{sen}^2\alpha \left[\text{sen}^2\beta (\chi_{\perp} + (\chi_{//} - \chi_{\perp}) \text{sen}^2\varphi) + \cos^2\beta (\chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \text{sen}^2\varphi) \right] + \cos^2\alpha (\chi_{//} + (\chi_{\perp} - \chi_{//}) \text{sen}^2\varphi) \quad 1.10$$

integrando la ecuación 1.10 para $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ y $0 \leq \beta \leq 2\pi$ el resultado es:

$$\chi = \frac{1}{4}\chi_{\perp} + \frac{3}{4}\chi_{//} + \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{//})\text{sen}^2\varphi \quad 1.11$$

Posición (c)

$$\chi = \text{sen}^2\alpha \left[\text{sen}^2\beta (\chi_{\perp} + (\chi_{//} + \chi_{\perp}) \text{sen}^2\varphi) + \chi_{//} \cos^2\beta \right] + \chi_{//} \cos^2\alpha \quad 1.12$$

integrando la ecuación 1.12 para $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ y $0 \leq \beta \leq 2\pi$ el resultado es:

$$\chi = \frac{1}{4}\chi_{\perp} + \frac{3}{4}\chi_{//} + \frac{1}{4}(\chi_{//} - \chi_{\perp})\text{sen}^2\varphi \quad 1.13$$

La susceptibilidad final es el promedio de las tres ecuaciones 1.9, 1.11 y 1.13:

$$\chi = \frac{1}{3}(2\chi_{//} + \chi_{\perp}) \quad 1.14$$

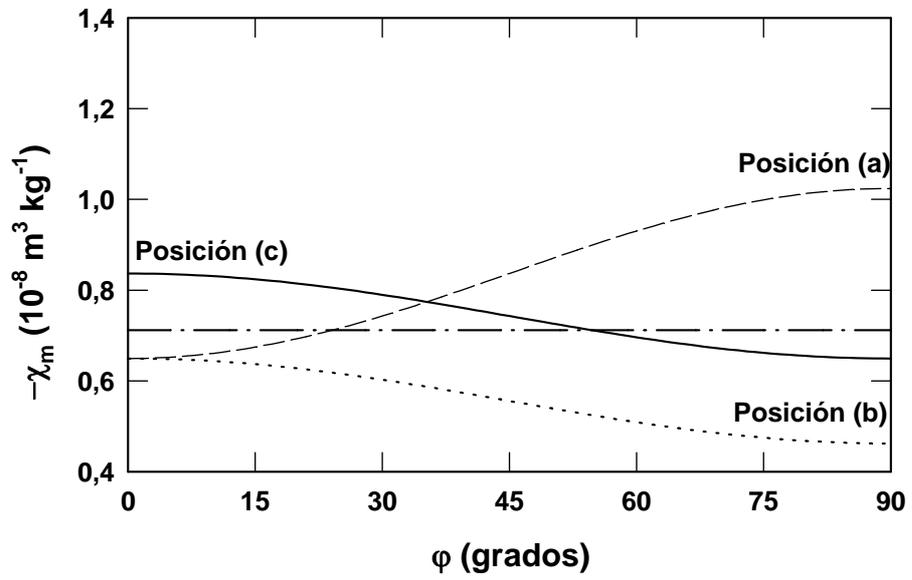


Figura 1.5: Variación de la susceptibilidad en función de ϕ para las tres posiciones (a), (b) y (c) del esquema 1.5.

APÉNDICE 2

Expresión generalizada para altas temperaturas:

Para el cálculo, vamos a dividir el intervalo de tiempo estudiado $[0 \ t_n]$ en distintas porciones, cada una caracterizada por su velocidad de la siguiente manera:

$$[0 \ t_0[, [t_0 \ t_1], [t_1 \ t_2] \ \dots \]t_{n-1} \ t_n]$$

$[t_i \ t_{i+1}[$ representa un intervalo que incluye a t_i pero no incluye a t_{i+1} .

Suponiendo que el intervalo $[0 \ t_0[$ está caracterizado por una velocidad nula, la susceptibilidad diamagnética es:

$$\chi = \chi_0 = A + B \operatorname{sen}^2 \varphi_0$$

Si el intervalo $[t_0 \ t_1]$ está caracterizado por la velocidad ω_1 , la susceptibilidad χ se escribe de la siguiente forma:

$$\chi = \chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 (t + t_0) + \varphi_0)$$

con la siguiente condición de continuidad:

$$\lim_{t \rightarrow t_n^-} \chi = \lim_{t \rightarrow t_n^+} \chi = \chi(t_n) \quad \text{donde } n \text{ varía desde } 0 \text{ hasta un número finito.}$$

Con todo ello tenemos la siguiente igualdad:

$$\begin{aligned} \chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 t_0 + \varphi_0) &= A + B \operatorname{sen}^2 \varphi_0 \\ \Rightarrow \operatorname{sen}^2(\omega_1 t_0 + \varphi_0) &= 0 \\ \Rightarrow \omega_1 t_0 + \varphi_0 &= k\pi \end{aligned}$$

$$\Rightarrow t_0 = \frac{k\pi - \varphi_0}{\omega_1}$$

Por lo tanto tenemos:

$$\chi = \chi_0 + B \operatorname{sen}^2 \left(\omega_1 \left(t + \frac{k\pi - \varphi_0}{\omega_1} \right) + \varphi_0 \right)$$

$$\Rightarrow \chi = \chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 t + k\pi)$$

$$\Rightarrow \chi = \chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 t)$$

En el intervalo $]t_1 \ t_2]$ la velocidad es $\omega_1 - \omega_2$, por lo tanto la susceptibilidad χ es:

$$\chi = \chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 t_1) + B \operatorname{sen}^2((\omega_1 - \omega_2)(t + t_1) + \varphi_0)$$

La condición de continuidad impone que:

$$\chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 t_1) + B \operatorname{sen}^2((\omega_1 - \omega_2)t_1 + \varphi_0) = \chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 t_1)$$

$$\Rightarrow (\omega_1 + \omega_2)t_1 + \varphi_0 = k\pi$$

$$\Rightarrow t_1 = \frac{k\pi - \varphi_0}{\omega_1 - \omega_2}$$

Así la susceptibilidad χ resulta ser:

$$\chi = \chi_0 + B \operatorname{sen}^2(\omega_1 t_1) + B \operatorname{sen}^2((\omega_1 - \omega_2)t)$$

Siguiendo el mismo proceso de forma iterativa hasta el intervalo $]t_{n-1} \ t_n]$ la susceptibilidad final χ será:

$$\chi = A + B \left[\operatorname{sen}^2 \varphi_0 + \operatorname{sen}^2(\omega_1 t) + \operatorname{sen}^2(\omega_1 - \omega_2)t + \dots + \operatorname{sen}^2(\omega_1 - \omega_2 - \omega_3 - \dots - \omega_n)t \right]$$

Como las velocidades $\omega_1, \omega_2, \dots$ y ω_n son muy pequeñas podemos hacer el siguiente desarrollo, limitado a los términos cuadráticos:

$$\chi = A + B \operatorname{sen}^2 \varphi_0 + B \left[\omega_1^2 t^2 + \dots + (\omega_1 - \omega_2 - \dots - \omega_n)^2 t^2 \right]$$

$$\Rightarrow \chi = A + B \text{sen}^2 \varphi_0 + B t^2 \underbrace{\left[\omega_1^2 + (\omega_1 - \omega_2)^2 + \dots + (\omega_1 - \omega_2 - \dots - \omega_n)^2 \right]}_{\omega(t)}$$

$$\Rightarrow \chi = A + B \text{sen}^2 \varphi_0 + B \omega t^2$$

Suponiendo que la variación elemental es del orden de $-\frac{\omega}{n}$. Ello se puede expresar como:

$$\frac{d\omega}{dt} = -\frac{\omega}{n}$$

$$\Rightarrow \omega(t) = K \exp\left(-\frac{t}{n}\right)$$

donde K es una constante.

En el intervalo $[0 \ t_0]$ la velocidad es nula y justo para $t = t_0$ la velocidad varía y es máxima. Por lo tanto la velocidad se puede escribir de la siguiente manera:

$$\omega(t) = K \left(\exp\left(-\frac{t+t_0}{n}\right) \right) \quad 2.1$$

La variación de la velocidad $\frac{\omega(t)}{K}$ en función del tiempo está representada en la figura 2.1 y, como se había dicho, tiende hacia cero para tiempos grandes.

Así la susceptibilidad final tiene la expresión:

$$\chi = C + D(t+t_0)^2 \left(\exp\left(-\frac{t+t_0}{n}\right) \right) \quad 2.2$$

En la figura 2.2 se ilustra la construcción iterativa de la ecuación 2.2 (trazo continuo) a partir de las distintas componentes que corresponden a los distintos intervalos temporales. En la misma figura se compara esta ecuación con la clásica ecuación de KWW.

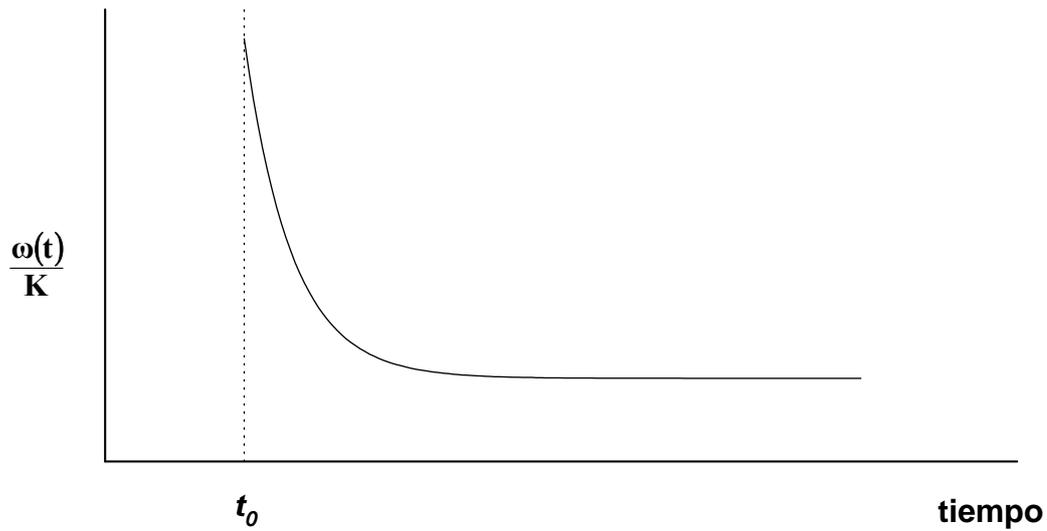


Figura 2.1: Comportamiento de la velocidad ω en función del tiempo para el caso de altas temperaturas.

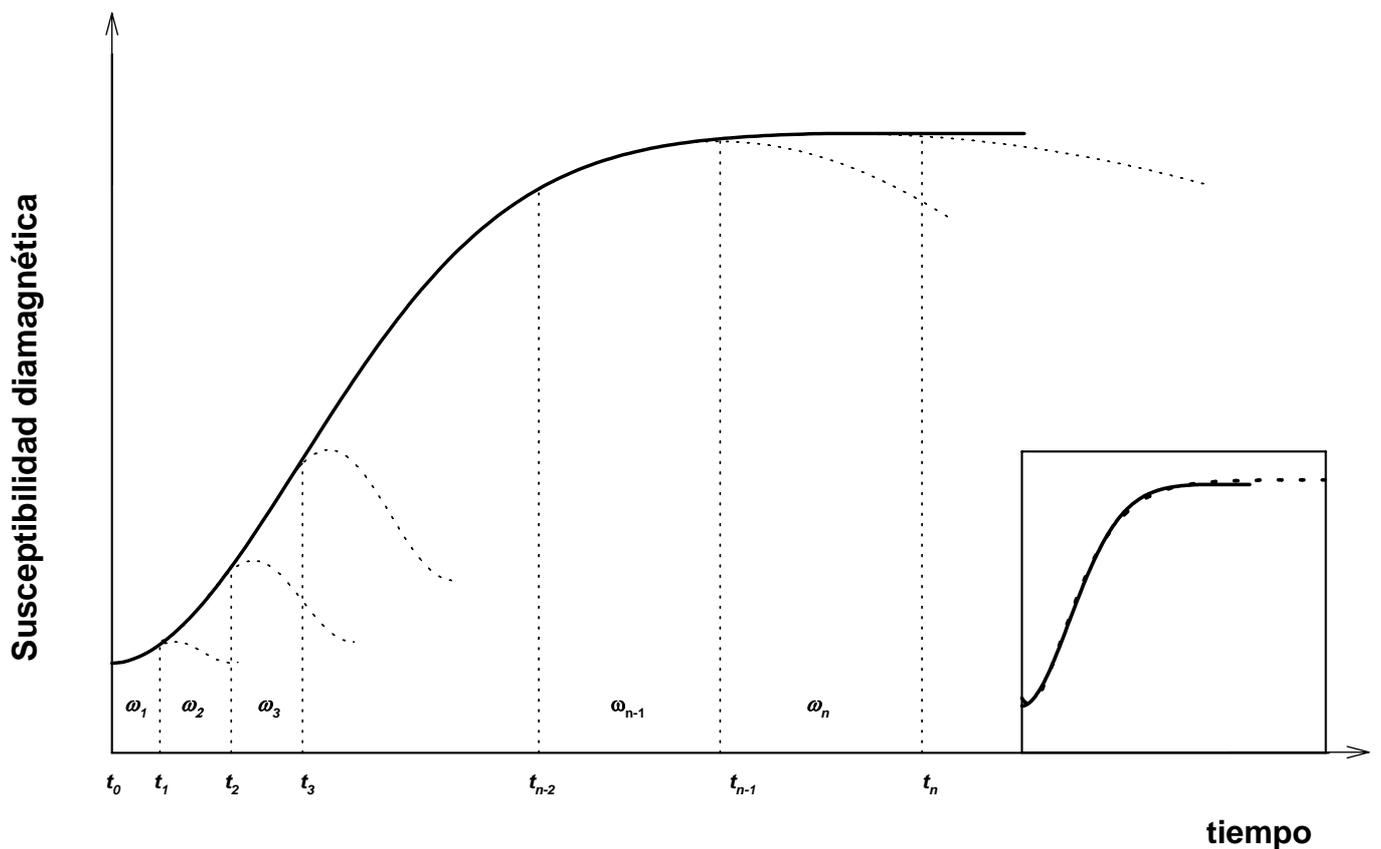


Figura 2.2: Comparación del ajuste de KWW. con el propuesto en el texto. Las curvas continuas son de KWW. Haciendo una división en intervalos de tiempo caracterizados por velocidades distintas, y a partir del desarrollo matemático descrito en el texto se puede sustituir dicha ecuación por la ecuación 2.2 (recuadro inferior, curva a trozos).

Bibliografía

- [1] A. Peterlin, Colloid Polym. Sci. **265**, 357 (1987).
- [2] I. M. Ward, "Structure and Properties of Oriented Polymers" Applied Science Pb. London (1975).
- [3] K. C. Cole, H. Ben Daly, B. Sanschagrin, K. T. Nguyen, A. Ajji, Polymer, **40** 3505 (1999).
- [4] B. Clauss, D. R. Salem, Macromolecules, **28**, 8328 (1995)
- [5] J. Clements, J. Humphreys, I. M. Ward, J. Polym. Sci. B, Pol. Phys. **24**, 2293 (1950)
- [6] L. N. Mulay, E. A. Boudreaux, "Theory and Applications of Molecular Diamagnetism" Wiley, (1976)
- [7] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson, B. A. Wood, Polymer **33**(12), 2483 (1992).
- [8] Kohlrausch, Ann. Phys. (Leipzig) **12**, 393 (1847)
- [9] V. P. Privalko, R. V. Dinzhos, N. A. Rekhteta, F. J. Baltá-Calleja, J. Macromol. Sci-Phys., **B42**, 929 (2003)
- [10] C. J. Craven, P. D. Hatton, G. S. Pawley, Mol. Phys. **79**(6), 1227 (1993)
- [11] K. Könnecke, J. Macromol. Sci. Phys. **B 33**(1), 37 (1994)
- [12] U. W. Gedde, "Polymer Physics" Chapman and Hall, London (1995)
- [13] J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, J. Appl. Phys: **44**, 4340 (1973)
- [14] B. Wunderlich, J. Macromol. Sci. Phys. **2**, p. 131, Academic Press, New York (1976)
- [15] M. Avrami, J. Chem. Phys. **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941)
- [16] F. P. Price, J. Appl. Phys. **36**, 3014 (1965)
- [17] L. B. Morgan, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) **247**, 13 (1954)
- [18] E. Pella, M. Nebuloni, J. Therm. Anal. **3**, 229 (1971)
- [19] J. N. Hay, J. P. Milla, Polymer, **23**, 1380 (1982)
- [20] D. J. Blundell, B. N. Osborn, Polymer, **24**, 953 (1983)
- [21] H. J. Kolb, E. F. Iazard, J. Appl. Phys. **26**, 571 (1949)
- [22] J. N. Hay, J. Polym. Sci. A-3 **4**, 433 (1965)

- [23] Y. Godovsky, G. L. Slonimsky, N. M. Garbar, J. Polym. Sci. Pol. Symp. **37**,1 (1972)
- [24] F. J. Baltá-Calleja, S. Fakirov, "Microhardness of Polymers", Cambridge University Press (2000)
- [25] P. J. Holdsworth, A. Turner-Jones, Polymer, **12**(3), 195 (1971)
- [26] B. S. Hsiao, K. H. Gardner, D. Q. Wu, Polymer **34**(19), 3986 (1993)
- [27] F. Ania, F. J. Baltá-Calleja, "Computational Chemistry: Structure, Interactions and Reactivity", Part B, S. Fraga, Ed. Elsevier, New York, 527 (1992)
- [28] H. G. Kilian, H. Halboth, E. Jenckel, Kolloid Zeitschrift **172**, 2 (1960)
- [29] P. C. Vilanova, S. Montserrat, G. Marten, Polymer, **26**, 423 (1985)
- [30] W. R. Cobbs, R. L. Burton, J. Polym. Sci. **10**, 275 (1953)
- [31] K. G. Mayhan, W. J. James, W. Bosch, J. Appl. Polym. Sci. **9**, 3605 (1965)
- [32] B. Miller, J. Appl. Polym. Sci. **11**, 2343 (1967)
- [33] D. J. Kemmish, J. N. Hay, Polymer, **26**, 905 (1985)
- [34] P. Cebe, S. Hong, Polymer. **27**, 1183 (1986)
- [35] A. Maffezzoli, J. M. Kenny, L. Torre, Thermochimica Acta **269-270**, 185 (1995)
- [36] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson Jr, B. A. Wood, Polymer, **33**, 2483 (1992)
- [37] A. Flores, F. Ania, F. J. Baltá Calleja, I. M. Ward, Polymer, **34**, 2915 (1993)
- [38] F. Ania, M.C. El Fadel, I. Šics, F. J. Baltá Calleja, HasyLab Annual Report (1998)
- [39] A. M. Donald, A. H. Windle, "Liquid Crystalline Polymers", Cambridge University Press (1992)
- [40] P.W. Selwood, "Magnetochemistry", International Science, New York (1956)
- [41] A. R. Ubbelohde, "Melting and Crystal Structure", Clarendon Press, Oxford (1965).
- [42] J. E: Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. **A169**, 31 (1939)
- [43] J. E: Lennard-Jones, A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. **A170**, 46 (1939)

- [44] J. A. Pople, F. E. Karasz, *J. Phys. Chem. Solids* **18**, 28 (1961)
- [45] F. E. Karasz, J. A. Pople, *J. Phys. Chem. Solids* **20**, 294 (1961)
- [46] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A13**, 564 (1958)
- [47] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A14**, 882 (1958)
- [48] W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.* **A15**, 287 (1958)
- [49] P. G. De Gennes, J. Prost, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford (1993)
- [50] P. J. Wojtowicz, P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **A48**, 235 (1974)
- [51] E. H. Assender, A. H. Windel, *Polymer* **37**, 371 (1996)
- [52] A. Flores, F. Ania, F. J. Baltá Calleja, *J. Polym. Sci.* **B34**, 2019 (1996)
- [53] H. Gasparoux, J. R. Lalanne, B. Martin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **51**, 221 (1979)
- [54] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams, P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 10 (1984)
- [55] K. L. George, Wong, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 19 (1973)
- [56] P. G. De Gennes, *Phys. Lett.* **A30**, 454 (1969)
- [57] P. G. De Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 3 (1971)
- [58] E. N. Andrade, *Nature* **125**, 309 (1930)
- [59] E. Rossler, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 13 (1990)
- [60] A. Flores, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid (1993)
- [61] R. U. Talroze, V. P. Shiblyev, N. A. Plate, *Polym. Sci. USSR* **25**, 2863 (1983)
- [62] F. Hardauin, M. F. Achard, H. Gasparoux, L. Leibert, L. Strzelecki, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **20**, 975 (1982)
- [63] T. Kimura, T. Kawai, Y. Sakamoto, *Polymer* **41**, 803 (2000)
- [64] T. Kawai, T. Kimura, *Polymer* **41**, 155 (2000)
- [65] R. C. Moor, M. M. Denn, "High Modulus Polymers, Approaches to Design and Development" (Eds. A. E. Zachariades and R. S. Porter) Marcel Dekker, New York (1988)
- [66] J. S. Moore, S. Stupp, *Macromolecules* **20**(2), 282 (1987)
- [67] A. Anwer, A. H. Windel, *Polymer* **32**, 103 (1984)

- [68] E. Dubois-Violette, G. Durand, E. Guyon, P. Manneville, P. Piernaski, "Liquid Crystals" ed. L. Liebert, Academic Press, New York, P. 147 (1978)
- [69] S. Chandrasekhar, U. D. Kini, "Liquid Crystals" ed. A. Ciferri, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer, Academic Press, New York, p. 201 (1982)
- [70] C. Noel, L. Monnerie, M. F. Achard, F. Hardouin, G. Sigaud, H. Gasparoux, *Polymer* **22**, 578 (1981)
- [71] A. J. Hurd, S. Fraden. F. Lonberg, R. B. Meyer, *J. Phys.* **46**, 905 (1985)
- [72] F. Ania, A. Flores, H. R. Kricheldorf, F. J. Baltá Calleja, *Hasylab Annual Report* (**1**), 715 (1999)
- [73] F. Ania, A. Flores, H. R. Kricheldorf, F. J. Baltá Calleja, *Polymer* **44**, 5909 (2003)

IV. Conclusiones generales

- 1) Se ha investigado el mecanismo de relajación de la orientación de segmentos moleculares conteniendo anillos aromáticos en el polímero amorfo PEKK 60/40 en función de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico mediante medida de la susceptibilidad diamagnética.
- 2) Se ha desarrollado un sencillo modelo estructural que ha permitido explicar los resultados de susceptibilidad diamagnética para distintas disposiciones de las películas amorfas con respecto al campo magnético.
- 3) La relajación de la orientación de los grupos aromáticos se ha descrito mediante la ecuación de KWW con un tiempo de relajación único. Se ha propuesto alternativamente una nueva descripción a partir de un número finito de intervalos temporales con distintas velocidades de relajación.
- 4) Se han estimado los valores de las energías de activación de los procesos de reorientación durante los ciclos térmicos investigados.
- 5) Se ha investigado la cinética de cristalización desde el estado amorfo de polímeros semi-rígidos (PET, PEEK y PEKK 60/40) mediante susceptibilidad diamagnética. En el caso del PET el tiempo medio de cristalización obtenido por medidas magnéticas concuerda con el obtenido mediante otras técnicas experimentales.
- 6) Del análisis de resultados se desprende que la flexibilidad de las cadenas moleculares es mayor para el PET que para el PEEK y PEKK.
- 7) El estudio de la transición de la fase sólida a la fase nemática en la serie de copoliésteres P(HB/HN), en ausencia de campo magnético implica, primero, una desorientación de los nanocristales. La fusión de estos últimos está

seguida por un aumento transitorio del tamaño de coherencia de los dominios nemáticos en paralelo a una disminución de la orientación total del sistema.

8) La aplicación del campo magnético, reflejado en las medidas de anisotropía magnética, parece acelerar el proceso de relajación, observándose además una disminución en las temperaturas de transición al estado isotrópico.

9) En estos sistemas moleculares la transición nemático-isotrópico deja de ser de primer orden y la variable temporal se puede incorporar como nuevo parámetro a tener en cuenta.

10) Se ha investigado la pérdida de la orientación (relajación) en la fase nemática de los copolímeros P(HB/HN) en función del tiempo de permanencia a una temperatura determinada. Se ha puesto en evidencia que, para cada copolímero, la velocidad de isotropización depende de la temperatura, del tiempo de tratamiento y del campo externo aplicado.

11) Tanto para la orientación uniaxial como para la planar, la isotropización se alcanza a temperaturas muy superiores a la temperatura de fusión.

12) Se ha demostrado, mediante medidas paralelas de susceptibilidad y difracción de rayos X, que uno de los copolímeros P(HB/HN) se puede orientar a altas temperaturas en el seno del campo magnético para intensidades entre 0.8 y 1.1 T. La cinética de orientación depende de la intensidad del campo y del volumen de la muestra.

13) De los valores de anisotropía magnética obtenidos mediante el ajuste a una ecuación de KWW se puede concluir que, tanto los procesos de relajación como de reorientación, se aproximan a mecanismos del tipo Debye con tiempos de relajación muy largos. Ello permite la construcción de curvas maestras (tiempo-temperatura) para ambos tipos de procesos.