

17.026

PILAR TIEMBLO MAGRO



* 5 3 0 9 5 4 9 3 7 8 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**MICROESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES
FÍSICAS DEL PVC. NUEVAS CORRELACIONES CON
CONFIGURACIONES LOCALES TERMINALES DE
SECUENCIAS TÁCTICAS**

Directores

Jose Luis Millán Rodríguez
Profesor de Investigación

Gerardo Martínez Albillos
Investigador

**Universidad Complutense de Madrid
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química-Física**

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

CSIC

Madrid, 1994

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA MODELIZACIÓN ESTRUCTURAL PARA EL ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS	3
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS	
3.1 Fenómenos de Interacción	6
3.2 Degradación Térmica de Mezclas	10
3.3 Relajación α Dieléctrica	14
3.4 Relajación β Mecánica	17
3.5 Envejecimiento Físico	21
3.6 Estirado de Películas	25
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Materias Primas	
4.1.1 Materias Primas	28
4.1.2 Caracterización	31
4.2 Fenómenos de Interacción	
4.2.1 Introducción	34
4.2.2 Experimental	35
<i>Espectroscopía Infrarroja</i>	
4.2.3 Resultados y Discusión	36
<i>Estudio de la función C=O del aditivo en mezclas con PVC</i>	
<i>Estudio de la banda IR ν(C-Cl) del PVC en mezclas con disolventes y aditivos</i>	
4.3 Degradación Térmica de Mezclas	
4.3.1 Introducción	65
4.3.2 Experimental	66
<i>Conductivimetría</i>	
<i>Termogravimetría</i>	
<i>Espectroscopía Ultravioleta-Visible</i>	
4.3.3 Resultados y Discusión	68

	<i>Degradación de mezclas PVC/poliéster</i>	
	<i>Degradación de mezclas PVC/aditivos</i>	
4.3.4	Conclusión	78
4.4	Relajación α Dieléctrica	
4.4.1	Introducción	80
4.4.2	Experimental	81
	<i>Espectroscopía Dieléctrica</i>	
4.4.3	Resultados y Discusión	83
4.5	Relajación β Mecánica: Antiplastificación	
4.5.1	Introducción	92
4.5.2	Experimental	93
	<i>Análisis Termomecanodinámico</i>	
4.5.3	Resultados y Discusión	95
	<i>Efecto de la modificación química sobre la relajación β del PVC</i>	
	<i>Relajación β de PVC en mezclas con aditivos y poliésteres</i>	
	<i>Relajación β de PVC modificado y plastificado con DOP</i>	
4.5.4	Conclusión	104
4.6	Envejecimiento Físico	
4.6.1	Introducción	105
4.6.2	Experimental	107
4.6.3	Discusión de los resultados y Conclusión	110
4.7	Estirado de Películas	
4.7.1	Introducción	115
4.7.2	Experimental	115
4.7.3	Resultados y Discusión	117
	<i>Espectroscopía IR de películas estiradas</i>	
	<i>Degradación de películas estiradas</i>	
4.7.4	Conclusión.....	130
5.	CONCLUSIONES GENERALES Y COMENTARIOS	131
6.	BIBLIOGRAFÍA	136
7.	APÉNDICES	
	Apéndice I: Fenómenos de Interacción	141

Apéndice II: Degradación de Mezclas	147
Apéndice III: Antiplastificación	152
Apéndice IV: Estirado de Películas	153

1. Introducción

Las interacciones inter e intramoleculares determinan las propiedades físicas y tecnológicas de los polímeros. Es lo que caracteriza a los polímeros y lo que los diferencia de los demás materiales. Ahora bien, aquellas interacciones dependen tanto de la estructura propiamente dicha, es decir, lo que caracteriza a cada familia de polímeros según la naturaleza del monómero correspondiente, como de la microestructura, entendiendo por tal el conjunto de discontinuidades estructurales de la cadena polimérica, inherentes a i) las secuencias de cadena tácticas aisladas cuya frecuencia y longitud varía según las condiciones de polimerización de un polímero globalmente atáctico; ii) las configuraciones terminales de las secuencias isotácticas y sindiotácticas, y iii) las conformaciones locales asociadas a estas últimas. A diferencia de la estructura que es propia de cada familia de polímeros, estos aspectos microestructurales son inherentes a la condición macromolecular y por lo tanto, generales a todos los polímeros.

Es evidente que el aprovechamiento tecnológico de estos materiales, que caracteriza a la sociedad industrial desde los años 30, depende del control riguroso de sus propiedades físicas, lo que a su vez exige el conocimiento de la dependencia entre estos y la estructura molecular. Por lo que respecta a la estructura, es decir, la determinada por la naturaleza de cada monómero, esta dependencia ha sido objeto de innumerables trabajos de investigación. En general, las correlaciones obtenidas explican el comportamiento físico de cada material y en cada propiedad de una forma macroscópica, ya que es frecuente, por ejemplo, que comportamientos físicos propios de los polímeros hayan sido ampliamente estudiados desde los puntos de fenomenológico y hasta de interpretación teórica, pero considerando a cada polímero como una estructura homogénea, a lo sumo con diferentes tamaños moleculares. De igual forma, existen numerosos ejemplos de síntesis de estructuras moleculares con propiedades físicas y tecnológicas sobresalientes, pero no controladas o de difícil reproducibilidad por carencia de conocimientos de orden físico al tratarse muchas veces de comportamientos muy complejos.

El resultado es la falta de comprensión de los mecanismos responsables del comportamiento físico ligados a la naturaleza molecular de un material determinado.

Por lo que respecta a la microestructura el problema es aún mayor debido a la dificultad para conseguir polímeros-modelo apropiados y a la práctica imposibilidad de desarrollar modelos teóricos adecuados, dada la multiplicidad de aspectos que configuran la microestructura (1). Ello explica la falta de investigación en este campo. Es opinión de nuestro grupo de trabajo que la solución a este problema crucial pasa necesariamente por la síntesis de polímero-modelo con microestructura perfectamente determinada y por el estudio de las propiedades de estos polímeros desde un punto de vista fenomenológico. Las correlaciones así obtenidas deben conducir al conocimiento del efecto de cada aspecto microestructural sobre un comportamiento físico concreto. En principio, la información obtenida para cada propiedad no es necesariamente generalizable a todos los polímeros pero

contribuye a esclarecer el mecanismo a nivel molecular de los comportamientos físicos. Obviamente la extensión de estos estudios a la microestructura de otros polímeros puede conducir a la generalización deseada.

En este contexto se enmarca la finalidad de las investigaciones programadas para la tesis doctoral presente. Su cumplimiento no habría sido posible sin la amplia experiencia de nuestro grupo de trabajo en el estudio de la influencia de la microestructura (en los términos anteriormente definidos) en los mecanismos de modificación química y de la degradación térmica u fotoquímica del policloruro de vinilo (PVC). Las contribuciones al conocimiento en estas áreas de la ciencia macromolecular están ampliamente recogidas en la literatura (artículos, revisiones, enciclopedias y libros).

Entre las reacciones químicas del PVC estudiadas está la sustitución nucleófila en disolución, en dispersión acuosa con catalizadores de transferencia de fase y en estado fundido. Básicamente se ha demostrado i) que la reacción transcurre exclusivamente por las configuraciones terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas, a saber, la tetraada -mmr- y la pentada -rrmr- respectivamente, ii) el carácter conformacional del mecanismo de la reacción, que exige la adopción por parte de las configuraciones -mmr- y -rrmr- de las conformaciones locales GTTG-TT y TTTTGT respectivamente, y iii) que la participación relativa de ambas estructuras en la reacción depende del medio de reacción y en particular de la interacción disolvente-polímero, lo que permite su control riguroso.

En definitiva, los estudios mencionados conducen a la disponibilidad de polímeros-modelo en los que el contenido relativo de cada una de las estructuras -mmr- y -rrmr- y en las secuencias tácticas asociadas a ellas es rigurosamente conocido lo que hace posible investigar su correlación con la evolución de las propiedades físicas. Más aún, el conocimiento del mecanismo de la reacción permite saber igualmente los cambios en las secuencias tácticas asociadas a las estructuras reactivas, como consecuencia de la modificación del polímero de partida. En el capítulo siguiente se resumen estos conceptos, que constituyen la piedra angular para el desarrollo de esta tesis doctoral.

En ella se han estudiado las propiedades físicas más importantes de una serie de polímeros-modelo con microestructura perfectamente conocida, con el fin de extraer correlaciones inequívocas y, hasta ahora inéditas, susceptibles de esclarecer el fundamento molecular de los procesos responsables de las propiedades físicas del PVC.

2. Principios básicos de la modelización estructural para el estudio de las propiedades físicas

La síntesis de los polímeros-modelo utilizados en nuestras investigaciones se basa en las conclusiones de los trabajos llevados a cabo en nuestro laboratorio sobre la sustitución nucleófila del policloruro de vinilo. La culminación de los mismos ha dado lugar a una tesis doctoral reciente (28).

Básicamente se ha demostrado que la reacción transcurre por un mecanismo clásico S_N2 y que sólo reaccionan las triadas isotácticas mm y heterotáctica mr, localizadas respectivamente en el extremo de secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente. Por consiguiente, las únicas especies reactivas son la tetrada -mmr- y la pentada -rrmr-. La razón de esta estereoespecificidad está en que, por una parte, la conformación de la triada isotáctica GTTG \cdot y, en menor grado, la conformación GTTT de la triada heterotáctica, son las únicas conformaciones, entre las posibles, que satisfacen los requisitos del mecanismo S_N2 (28,ref). y, por otra parte, estas conformaciones reactivas sólo son posibles en las secuencias -mmr- y -rrmr- respectivamente.

Ahora bien, dado que la probabilidad de la conformación GTTG \cdot de alta energía es muy baja en el PVC en comparación con la otra conformación posible de la triada isotáctica, GTGT, es necesario que tenga lugar el cambio conformacional GTGT \rightleftharpoons GTTG \cdot en la tetrada -mmr- para que la reacción transcurra preferentemente por triadas isotácticas como muestran los resultados experimentales.

Los resultados más recientes han demostrado que el cambio conformacional anterior depende de la naturaleza del disolvente utilizado en la reacción. Los aspectos más sobresalientes del mecanismo del proceso son: i) en disolventes portadores de la función carbonilo o éter (ciclohexanona, metil-etil cetona, tetrahydrofurano, etc.) la reacción presenta dos etapas diferentes. Una muy rápida en la que sólo reaccionan estructuras -mmr- asociadas a secuencias isotácticas de longitud igual o superior a la heptada. La otra etapa corresponde a la reacción por las restantes estructuras mmr conjuntamente con las estructuras rrmr; ii) en disolventes apróticos y más básicos, como la metilpirrolidona, N,N-dimetilformamida o hexametilfosforamida la reacción transcurre de forma concomitante por ambas estructuras aunque, hasta conversiones en torno al 20%, la estructura mmr reacciona con más frecuencia; y iii) dado que el mecanismo S_N2 implica la inversión de la configuración del átomo de carbono donde se produce la sustitución, la conformación de la estructura reactiva se verá afectada en su conjunto.

De estos resultados se desprende el principio básico en cuanto a la preparación de polímeros-modelo con microestructura controlada: el contenido relativo en estructuras mmr y rrmr terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas puede regularse mediante la elección apropiada del medio de reacción.

Veamos ahora las consecuencias de ambos procesos de sustitución en las respectivas

conformaciones locales de la cadena. En la figura 1 se reproducen los cambios conformacionales en la cadena inherentes a la reacción de sustitución por las estructuras reactivas localizadas en las pentadas $m[mm]r$ y $r[mr]r$ con el fin de considerar en ambos casos un segmento de cadena de igual longitud. En el primer caso se consideran las dos conformaciones posibles.

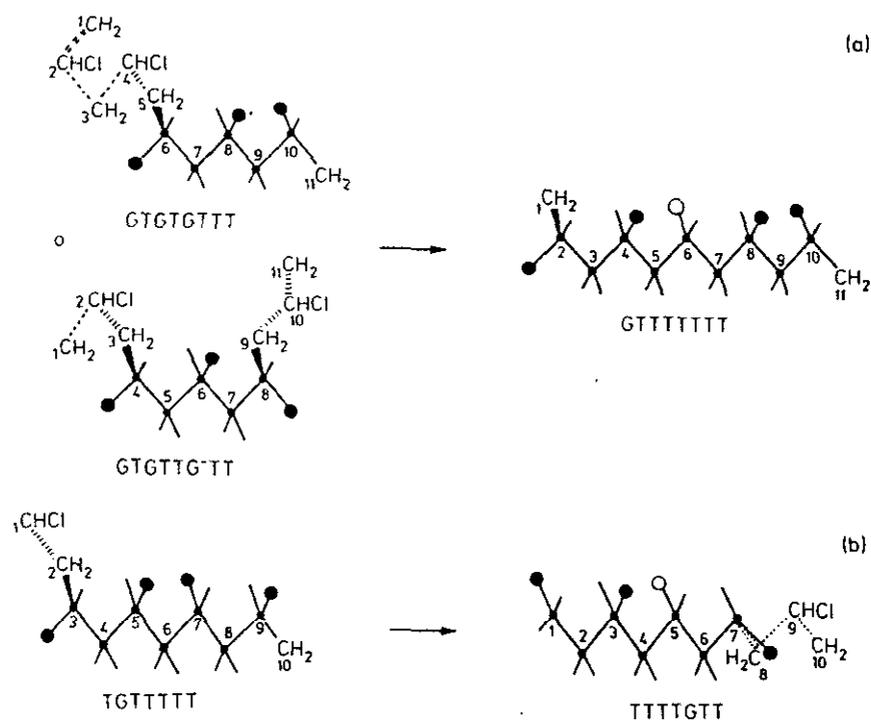


Figura 1: Cambios conformacionales que ocurren en la sustitución de átomo de cloro central del PVC en (a) una pentada mmr y (b) una pentada rmr ; (O) Cl, (O) grupo $-SC_6H_5$.

Como puede apreciarse fácilmente, la sustitución por m hace que desaparezca una secuencia regular de conformación trans a expensas de una secuencia irregular con pliegues de cadena en diferentes planos. Ello representa una rigidización local de la cadena que afecta a un segmento corto de la misma.

Por el contrario, la figura 1 muestra como la sustitución por r implica que una secuencia sindiotáctica de conformación trans en un solo plano se pliegue necesariamente hacia otro plano, dando lugar a una disminución de hecho de la longitud de la secuencia sindiotáctica primitiva. Dependiendo de la longitud de esta, el cambio derivado de la sustitución de un único átomo de cloro puede representar no sólo una disminución de la rigidez sino también un cambio drástico en las interacciones intercadena a través de puentes $H \cdots Cl$.

volumen libre local, etc.) y las intermoleculares (puentes de hidrógeno, interacción dipolo-dipolo, etc.) pueden regularse igualmente gracias a la naturaleza configuracional y conformacional de los mecanismos de sustitución nucleófila establecidos en los trabajos de nuestro laboratorio.

La modelización estructural para el estudio riguroso de la correlación entre microestructura y propiedades físicas del PVC es, por lo tanto, posible. Hay que señalar el carácter inédito de este tipo de acciones de investigación.

3. Antecedentes bibliográficos

3.1 Fenómenos de Interacción

Las interacciones intermoleculares y la composición química determinan la mayoría de las propiedades de una sustancia. Además de las fuerzas de London, que son comunes a todos los materiales, las interacciones intermoleculares pueden ser de tipo dipolo-dipolo inducido, dipolo-dipolo, ácido-base, enlace de hidrógeno o de transferencia de carga (3).

Estas últimas interacciones son las responsables de muchas propiedades de gran interés en el caso de los materiales polímeros y de hecho determinan el estado de agregación y el comportamiento en disolución. Son, por ejemplo, la base fundamental de la mayoría de las funciones biológicas que poseen los biopolímeros. En el campo de la aplicación tecnológica, el empleo generalizado de aditivos y el gran desarrollo experimentado por las mezclas de polímeros (3-5) está propiciando una intensificación del estudio de estas interacciones específicas, pues entre otras cosas determinan en muchos casos la miscibilidad entre polímeros al compensar la pequeña entropía de mezcla, característica de estos sistemas, con una entalpía de mezcla grande (34), y son responsables de la permanencia de los aditivos en el compuesto, evitando en parte su migración. Las propiedades físicas que resultan en las formulaciones, que como se sabe suelen llevar cantidades variables de aditivos con distintas funciones, dependen de las interacciones que se establezcan entre los componentes, de manera que por ejemplo, pueden mejorarse las propiedades mecánicas o variar la cristalinidad.

La fortaleza de estas interacciones es muy variable (6), desde menos de $2 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (interacciones dipolo-dipolo inducido) hasta $200 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (interacciones ácido-base) y aunque en general son bastante más débiles que los verdaderos enlaces ($600 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el enlace covalente) pueden llegar a formar estructuras muy cohesionadas si el número y la regularidad de estas interacciones es grande (5). Estas dos condiciones se dan fácilmente en los polímeros, por tratarse de moléculas en las que una misma unidad química se repite formando largas cadenas. Estas circunstancias son las que hacen pensar en una posible conexión entre interacciones y estereoestructura del polímero, pues es fácil comprender que determinadas posiciones espaciales faciliten los fenómenos de interacción más que otras. De hecho, en estos materiales existen estructuras no cristalinas con una gran cohesión, hasta el punto de que en algunas condiciones ni siquiera los disolventes del polímero son capaces de destruirlas (geles). En definitiva, en los materiales polímeros, mezclados o en estado puro, pueden darse todos los tipos de interacción específica pues se trata de compuestos con una gran diversidad química.

El tipo de interacción que se establece en las mezclas miscibles de polímeros clorados, en particular el PVC, con compuestos carbonílicos ha sido objeto de estudio durante varias décadas. Se han investigado mezclas poliméricas (7,8,10,13,14,16), mezclas con aditivos de

interés industrial (11,12,17) y mezclas con disolventes (9,15,18). La participación en la interacción del grupo C=O del compuesto carbonílico ha sido muy estudiada y es fácil de establecer utilizando la espectroscopía IR, ya que cuando este grupo está implicado en una interacción específica la banda de tensión C=O sufre variaciones de anchura y de frecuencia que se aprecian con claridad pues se trata de una banda que es, en general, intensa y aislada. Sin embargo, la estructura del PVC que participa en la interacción no es fácil de determinar porque, por una parte, existen dificultades de tipo experimental debidas al solapamiento de las bandas de interés en el espectro infrarrojo (14) y por otra, las bandas IR de modos sensibles a la microestructura conformacional (por ejemplo la banda de tensión C-Cl) no están definitivamente asignadas a estructuras conformacionales concretas. Es precisamente en este último aspecto en el que, como se verá a continuación, los numerosos trabajos reseñados ofrecen interpretaciones dispares.

Se han propuesto dos tipos de interacción posibles en estas mezclas: 1) interacciones tipo dipolo-dipolo entre el grupo C=O del compuesto carbonílico y el grupo C-Cl del PVC (10,17,19) y 2) interacciones tipo enlace de hidrógeno entre el grupo C=O y el hidrógeno en α o β del PVC (3,4,11,14).

Algunos autores se inclinan por la existencia de interacciones tipo dipolo-dipolo en estas mezclas. Por ejemplo, Prud'homme ha comprobado (10) que no es necesaria la presencia de hidrógenos en α para que exista interacción específica entre poliésteres y polímeros clorados, como es el caso del policloruro de vinilideno. Por otra parte es conocido que el calor de mezcla en el sistema tetrahydrofurano/hidrocarburos clorados depende del número de átomos de cloro en el hidrocarburo (20), independientemente de que estén presentes como -CHCl- o -CH₂Cl. En mezclas PVC/poliésteres y PVC/ésteres Tabb y Koenig (17) han observado que las bandas de tensión ν (C-Cl) del espectro IR del PVC cambian de intensidad y de posición con la composición, aunque esto no puede ser considerado como una prueba concluyente de la intervención directa del enlace C-Cl en la interacción (14), y menos de una estructura concreta.

Otros autores han considerado más probable la existencia de interacciones tipo enlace de hidrógeno (3,4,11,14). Por ejemplo en el caso de la mezcla poli(ϵ -caprolactona)/copolímero poli(cloruro de vinilideno-acrilonitrilo) Garton et al. (21) han sugerido que las interacciones entre los dos polímeros ocurren a través de los hidrógenos β del copolímero clorado. En experiencias realizadas entre distintos disolventes clorados y ésteres de bajo peso molecular como compuestos modelo del PVC y de los poliésteres respectivamente, se constata la existencia de interacción con los hidrógenos en α (intensa) y en β (más débil) de los disolventes clorados (33). En los espectros IR de mezclas de poli(ϵ -caprolactona) y PVC α -deuterado Varnell y col. han observado (14) desplazamientos en la banda de los hidrógenos en α del PVC, aunque para los propios autores esto no significa que otras estructuras del PVC no participen en la interacción. Benedetti y col. (11) han propuesto para

la mezcla PVC/ftalato de di-n-butilo (DBP) una interacción tipo enlace de hidrógeno entre el grupo C=O del DBP y el hidrógeno en posición alfa, aunque tampoco excluyen la posibilidad de que existan interacciones tipo dipolo-dipolo o tipo enlace de hidrógeno con los hidrógenos β del PVC.

En los últimos años, y como consecuencia de la variedad de resultados experimentales con interpretaciones encontradas, la opinión más extendida (11,14,16) es que en estas mezclas no se establece un único tipo de interacción, e incluso se admite la coexistencia de todos. Esto es señal de que no se ha podido establecer con alguna certeza al menos el tipo de estructura del PVC susceptible de interaccionar. Por lo que a nosotros respecta, hemos puesto de manifiesto por vez primera el papel determinante de conformaciones locales, derivadas de la tacticidad, en el comportamiento del polímero. La ausencia de atribución concluyente de bandas a las respectivas conformaciones explica que otros autores no se hayan fijado en su posible influencia en las interacciones. Resulta curiosa, en efecto, la ausencia casi general de alusiones a la microestructura conformacional del PVC en la interpretación de los resultados experimentales anteriormente comentados, aunque hay algunas excepciones (12,15,22). Por ejemplo, en un trabajo reciente (15) se ha propuesto la existencia de un equilibrio entre las conformaciones estables, presentes en el PVC antes de su disolución, y las conformaciones más inestables generadas por la disolución, que están estabilizadas por moléculas de disolvente, aunque una vez más no se especifican conformaciones concretas del polímero.

Las interacciones polímero-disolvente son fundamentales para comprender los procesos de formación de agregados o geles que forman algunos polímeros en presencia de disolventes, como por ejemplo el PVC en tetrahidrofurano, dioxano, ciclohexanona, butanona y otros disolventes. Este tema ha recibido mucha atención (18,23,24); sin embargo, siguen siendo desconocidas las estructuras del PVC implicadas en los agregados. Del mismo modo, a pesar del esfuerzo dedicado a descubrir los puntos exactos a través de los cuales el PVC interacciona con el segundo componente en las mezclas, no se han encontrado resultados concluyentes.

Las interacciones específicas en el PVC son, como se ha visto, por una parte poco conocidas pero por otra, determinantes de muchas de sus propiedades. De ahí el interés por estos aspectos dentro de los trabajos planteados en nuestro laboratorio, pues podrían ser la explicación de muchas propiedades y comportamientos del PVC, entre ellos la estereoespecificidad de las reacciones de sustitución nucleófila en disolución, que es un tema de investigación básico al que Millán et al. vienen dedicando una gran atención. Los últimos resultados (25-27) en cuanto a la sustitución nucleófila del PVC en disolución indican que en los disolventes más básicos la reacción transcurre a través de la triada isotáctica de conformación GTTG \cdot y de la heterotáctica GTTT indistintamente, aunque con mayor velocidad a través de la primera que de la segunda. En los disolventes con funciones cetona

o éter, menos básicos, la reacción transcurre exclusivamente a través de la triada isotáctica GTTG hasta aproximadamente el 7% de sustitución. Como la triada GTTG es muy poco probable y habiéndose demostrado que la reacción transcurre a través de ella hasta niveles de sustitución relativamente elevados (28), es necesario que ocurra el cambio conformacional $GTGTTT \rightleftharpoons GTTGTT$ en el PVC en disolución para explicar la reactividad del polímero. Esto es posible si las interacciones específicas entre el disolvente y la triada GTTG favorecen la formación de un complejo más estable que la triada GTGT en disolución. De este modo se confirmaría experimentalmente el mecanismo estereoespecífico de sustitución propuesto en base a la evolución estructural del polímero durante la reacción y a la disposición relativa a reaccionar en S_N2 de las distintas conformaciones.

Hemos elegido en el presente estudio la espectroscopía infrarroja como la técnica más adecuada por dos razones: 1) porque se trata, como se ha visto, de una técnica muy desarrollada que ha sido empleada en una buena parte de los estudios sobre interacciones específicas (29-32); y 2) el conocimiento de la evolución de la microestructura en las reacciones de sustitución nucleófila en el PVC abre la posibilidad de correlacionar correctamente los cambios que se observan en la banda IR de tensión C-Cl con estructuras conformacionales concretas del PVC.

3.2 Degradación térmica de mezclas

La degradación de los materiales polímeros ha sido, desde los comienzos de la Química Macromolecular, uno de los temas de mayor interés desde el punto de vista de la investigación básica y aplicada. Esto es especialmente cierto en el caso del PVC debido a su gran interés industrial y a su peculiar inestabilidad térmica, mucho mayor de lo que cabría esperar en base al comportamiento de los hidrocarburos clorados de bajo peso molecular (35). El interés por este tema es doble. Por una parte, el conocimiento de los mecanismos por los que se degradan estos materiales es parte esencial de la Química Macromolecular, como lo demuestra el gran número de trabajos dedicados a este tema. Pero por otra parte está el interés práctico o tecnológico, que es sin duda uno de los de más trascendencia en la ciencia de los materiales polímeros. En efecto, la degradación se traduce desde el principio de la reacción en una caída de las propiedades del material. Por lo tanto, aspectos tan cruciales como la duración de vida de los materiales y el que durante su procesado no haya merma de propiedades determinan el futuro tecnológico del material. De aquí la importancia del tema.

La hipótesis más extendida sobre el origen de la inestabilidad térmica del PVC propone (36-38) la existencia de diferentes estructuras anómalas en el polímero, tales como ramificaciones, cloros alílicos, cloros en carbonos terciarios, estructuras que contienen oxígeno, etc. La proporción de estas estructuras en la cadena es muy pequeña. Por ejemplo, según trabajos derivados del "IUPAC Working Party on Defects in the Molecular Structure of PVC and their Relation to Thermal Stability" que tuvo lugar entre los años 1977-1982 (39), las insaturaciones totales suponen entre 0,05 y 2 de cada mil unidades de monómero, las ramificaciones clorometilénicas entre 4 y 6 por mil unidades de monómero y las ramificaciones largas entre 0,5 y 2,4 por mil unidades. La mayor parte de estos trabajos se basan en que la estabilidad térmica de esas estructuras en compuestos orgánicos es efectivamente menor que la de las moléculas modelo del PVC. Sin embargo, la pequeñísima proporción en que esas estructuras se encuentran en el PVC, la dificultad de su análisis cuantitativo y, muy especialmente, la ausencia de resultados rigurosos sobre el mecanismo por el que se formarían durante la polimerización (a pesar de numerosos intentos) hacen que esta hipótesis haya sido aceptada más por analogía que por conclusiones experimentales irrefutables.

Este conjunto de factores llevó a Millán et al. (40-43) a pensar que la inestabilidad del PVC debería estar relacionada con algún aspecto propio de la estructura normal del polímero, hipótesis compartida por otros autores (36). Después de demostrar que la estabilidad es independiente del peso molecular para los valores de los PVC habitualmente utilizados (44) se plantearon la investigación sobre la influencia de la tacticidad en la estabilidad del PVC. Al degradar polímeros con distinto grado de tacticidad comprobaron que la velocidad de degradación es mayor para los polímeros sindiotácticos e isotácticos, mientras

que los más atácticos (aquellos con distribución bernouilliana de la tacticidad) son los más estables (43,45). Este comportamiento, que no había sido considerado en la literatura, sugería que la inestabilidad del polímero estaba asociada a la presencia de secuencias tácticas en el PVC.

Por otra parte, descubrieron que la distribución de los polienos formados en los polímeros degradados está íntimamente ligada a la distribución de la tacticidad en el polímero. Demostraron que a igual porcentaje de degradación tiene lugar una distribución estadística diferente para cada tipo de polímero, siendo mayor la longitud de los polienos para los polímeros sindiotácticos que para los atácticos, mientras que los polímeros más isotácticos presentan una distribución estrecha de polienos con predominio de secuencias de 7 a 9 dobles enlaces (45-47). La conclusión más importante que se deriva de estos resultados es que en el polímero degradado, la etapa de propagación (formación de polienos) y la distribución de polienos dependen de la tacticidad.

Más recientemente, aprovechando la estereoselectividad de la reacción de sustitución del PVC puesta de manifiesto por Millán et al. (48), y que implica fundamentalmente la reacción del Cl central de la conformación $GTTG^{\cdot}$ de la triada isotáctica, se ha estudiado en nuestro laboratorio la evolución de la estabilidad en términos de la velocidad de degradación y del tipo de polienos formados según el grado de sustitución. Se ha demostrado que tanto la velocidad de degradación como la longitud media de los polienos que se forman durante la degradación decrecen de manera pronunciada hasta alcanzar un mínimo, después del cual ambas aumentan progresivamente (49,50). Puesto que el grado de modificación al que ocurre el máximo de estabilidad coincide con el contenido de átomos de Cl altamente reactivos en la sustitución nucleófila S_N2 , que son los localizados en la conformación $GTTG^{\cdot}$ de la triada isotáctica, se ha podido asociar dicha conformación a la presencia de defectos lábiles en el PVC (49).

Conviene señalar que el contenido en conformaciones $GTTG^{\cdot}$ (0.3%- 0.8% (51)) aunque bajo, es indudablemente muy superior al publicado por varios autores como contenido en defectos anormales (39). Recientemente Martínez et al. (52) han puesto de manifiesto la existencia de dos procesos en el mecanismo de degradación del PVC y han demostrado que la conformación $GTTG^{\cdot}$ de la triada isotáctica es la responsable del proceso de degradación de menor energía de activación.

Todos estos resultados, fundamentales para conocer el mecanismo de degradación del PVC, han tenido gran aceptación en la literatura (36, 53-56), y existen trabajos (65,66) que confirman las conclusiones propuestas en nuestro laboratorio.

De forma empírica se ha encontrado que la presencia de determinadas sustancias en las formulaciones a base de PVC disminuye la inestabilidad térmica del PVC. No obstante,

el mecanismo de actuación de estos compuestos es desconocido. Sin embargo, a pesar de que la estabilización del PVC es fundamental para su empleo industrial y de que las formulaciones comerciales de este polímero incluyen numerosos aditivos, no son muy abundantes los trabajos de investigación básica sobre la degradación térmica de mezclas a base de PVC. Se ha intentado relacionar la estabilización con la miscibilidad de los componentes, con su estructura y con su composición, sin que hasta el momento se haya llegado a resultados concluyentes.

Los aditivos de alto o bajo peso molecular afectan a la estabilidad del PVC de maneras muy diferentes. Algunos tienen un efecto estabilizante sobre este polímero (57-63), cuya magnitud depende de la naturaleza del aditivo y de la composición de la mezcla mientras que otros, como por ejemplo plastificantes como el fosfato de trifenilo, lubricantes como el ácido esteárico o algunos polimetacrilatos inestabilizan la mezcla (59,60,64), sin que se conozca el origen de este efecto. La composición de las mezclas es un factor fundamental en la estabilización. Generalmente pequeñas cantidades de aditivo son mucho más eficaces, encontrándose generalmente concentraciones críticas que tienen un efecto máximo (58,60-62) aunque en algunos casos ocurre lo contrario y sólo se encuentra estabilización en mezclas muy ricas en aditivo (59). Tampoco es posible generalizar en cuanto al efecto de la miscibilidad, ya que existen mezclas miscibles de PVC que muestran estabilización (57), pero también mezclas miscibles más inestables térmicamente que el PVC puro (59) y mezclas inmiscibles donde se aprecia una estabilización del PVC (59,61).

La heterogeneidad de comportamientos que se encuentra en estas mezclas hace muy difícil establecer correlaciones que permitan determinar el origen de la estabilización del PVC que se observa en algunas de ellas. Se trata de un mecanismo de estabilización muy sensible a pequeñas modificaciones en las características de la mezcla, ya que la composición y la miscibilidad son factores críticos. Como es bien sabido, la acción estabilizante de los aditivos del PVC se ha pretendido explicar por dos mecanismos diferentes: la eliminación del HCl desprendido durante la degradación o la incorporación de algún grupo químico en la cadena polimérica que desactive los cloros lábiles, según el mecanismo propuesto por Frye y Horst (67-69). En el primer caso, la eliminación del HCl limita el efecto catalítico, generalmente admitido, que esta molécula tiene sobre la deshidrohalogenación del PVC; en el segundo se bloquean los átomos de cloro lábiles impidiendo o retardando el fenómeno de la degradación. Sin embargo, ni Frye et al. ni cuantos investigadores han tratado el problema han conseguido relacionar el mecanismo de estabilización con estructuras concretas. Precisamente, resolver este problema es la pretensión de este trabajo.

En efecto, la naturaleza estereoespecífica del mecanismo de sustitución según Millán et al. sugiere la existencia de interacción específica entre disolventes o aditivos portadores de grupos carbonilo y los extremos de secuencias isotácticas donde la conformación GTTG es posible (48). La naturaleza de estas interacciones ha sido ampliamente estudiada en el

presente trabajo (capítulo 3.2). Estos conocimientos, junto a los derivados del mecanismo de degradación propuesto por los mismos autores, permiten investigar el mecanismo por el que las partes responsables de la inestabilidad del polímero bloqueadas en la mezcla por el otro componente de la misma (polimérico o no) dando lugar a estabilización.

Los estudios sobre estabilidad térmica de los polímeros se llevan a cabo fundamentalmente utilizando técnicas termogravimétricas (57), que miden la pérdida de peso que experimenta el material durante un calentamiento isotermo o con un programa de temperaturas. Otro sistema utilizado es el Análisis de Volatilización Térmica (TVA) (62,63), que es una técnica de vacío que se basa en la separación de los productos de descomposición mientras se somete la muestra a un programa de temperaturas. El método conductivimétrico, que es el más utilizado para el estudio de la degradación del PVC, consiste en recoger en agua ultrapura el HCl desprendido en la reacción de degradación y medir la conductividad de esa disolución (70). Este es el método que hemos elegido para nuestros estudios de degradación por ser el más utilizado en la literatura debido a su simplicidad y buena reproducibilidad y porque es el que se utiliza habitualmente en nuestro laboratorio, dada su especial sensibilidad a niveles bajos de deshidrohalogenación. No obstante, ocasionalmente hemos utilizaremos la termogravimetría como técnica complementaria.

3.3 Relajación α dieléctrica

El fenómeno de la transición vítrea en los materiales polímeros amorfos ha sido y sigue siendo uno de los temas de mayor interés dentro de la Ciencia de Polímeros por varias razones. En primer lugar, desde el punto de vista industrial la temperatura de transición vítrea es un parámetro fundamental para el procesado y para la posterior utilización de los productos; por otra parte, el origen de esta transición es aún hoy muy controvertido, pues no ha sido posible determinar, sin duda, si se trata de un fenómeno puramente cinético originado por una disminución de la movilidad al disminuir la temperatura o si existe una verdadera transición de fase de segundo orden (71,72,85,86). Además, el origen molecular de esta transición sigue siendo desconocido.

Estudios experimentales de propiedades eléctricas, dieléctricas, mecánicas y RMN alrededor de la transición vítrea han mostrado que en los materiales formadores de vidrios la dinámica de los procesos de relajación, que es una manifestación de los movimientos moleculares, no puede describirse con funciones exponenciales sencillas (73). En el caso de la relajación dieléctrica alrededor de la T_g se comprueba que el comportamiento de estos materiales está muy lejos de ser tipo Debye. Es posible ajustar los resultados experimentales sin abandonar totalmente el modelo de Debye utilizando funciones de distribución de tiempos de relajación (74) aplicadas a exponenciales simples, pero el problema está en saber si esas funciones de distribución tienen un sentido físico.

En los últimos años se ha encontrado que la dinámica de los procesos de relajación de los materiales polímeros alrededor de la transición vítrea obedece a funciones exponenciales extendidas (83,87). La función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$, que es una exponencial extendida, es capaz de describir los procesos de relajación de volumen (83), relajación mecánica (76,80), dieléctrica (75) y RMN en condiciones isoterma y no isoterma. Por tanto, parece que esta función no es meramente una ecuación matemática capaz de ajustar valores experimentales, sino que responde al comportamiento físico del estado vítreo. El carácter general de la función KWW, que abre nuevas perspectivas en el desarrollo de la dinámica molecular de los polímeros amorfos, ha motivado muchas investigaciones en busca de un apoyo mecanístico o una base molecular para esta función de relajación (77,73).

El "modelo de acoplamiento" de Ngai et al. (77) propone que la velocidad del proceso de relajación depende del grado de acoplamiento con el entorno de la unidad que se mueve. La velocidad de relajación dependiente del tiempo que se observa en estos procesos es el resultado de un modo de relajación "primitivo" independiente del tiempo que se ve modificado por un factor dependiente del tiempo que representa la complejidad del sistema. En la función KWW, el índice β representa precisamente la complejidad del sistema y el

grado de acoplamiento del modo local con su entorno ($\beta=1$ corresponde a los sistemas no correlacionados, como los gases, y $\beta=0$ a los sistemas totalmente correlacionados, como los cristales perfectos) y permite relacionar el tiempo de relajación que podemos medir con el tiempo de relajación "primitivo". Este índice es también una medida de la anchura de la distribución efectiva de los tiempos de respuesta del material.

Este modelo se ha aplicado con éxito a la resolución de problemas en el campo de la dinámica molecular de los sistemas complejos (83). Según han mostrado estos autores (76) existe una estrecha relación entre el grado de acoplamiento con el entorno, la estructura molecular, y el valor de la transición vítrea. Sin embargo, a pesar del gran esfuerzo dedicado, no ha sido posible correlacionar los movimientos moleculares involucrados en la transición vítrea con la microestructura de los polímeros.

En este sentido el estudio de la transición vítrea del PVC resulta muy interesante. En primer lugar, se trata de un polímero cuya temperatura de transición vítrea depende de la tacticidad, lo que resulta sorprendente pues, según se ha estudiado (78), esto ocurre solamente en los polímeros vinílicos disustituídos. En realidad, como han mostrado recientemente Millán et al. (25,26) la temperatura de transición vítrea de este polímero depende de la abundancia de determinadas conformaciones locales, implicadas en interacciones intercadenas, es decir, la temperatura de transición vítrea depende de la microestructura conformacional.

En estudios de relajación dieléctrica en la zona de la T_g este polímero también ha demostrado tener un comportamiento peculiar. En general, el valor del parámetro de acoplamiento β para los polímeros amorfos suele estar en torno a 0,4 (80), mientras que en el PVC (82) o en mezclas de algunos elastómeros (81) este valor es aproximadamente 0,25, es decir, su grado de acoplamiento está por encima de la media de los polímeros y su transición vítrea es por tanto anormalmente ancha. Como se ha dicho, Ngai et al. (76) han mostrado que la estructura molecular, el grado de acoplamiento y la transición vítrea están íntimamente ligados; sin embargo, la naturaleza de esta correlación y de los aspectos estructurales determinantes de la misma no es conocida. Ello dificulta la comprensión de los fenómenos de relajación a nivel molecular.

En el marco de la cooperación existente entre los grupos de Millán y Colmenero se ha mostrado (79,82) que en el caso del PVC el valor del parámetro de acoplamiento β y en general todas las características de la transición vítrea dieléctrica (intensidad, temperatura, factor de desplazamiento $t-T$) dependen del contenido en triadas isotácticas, heterotácticas y sindiotácticas del polímero y en particular de unas determinadas conformaciones locales, la GTTT heterotáctica y la GTTG isotáctica. Además, los tratamientos físicos y químicos que afectan a la microestructura conformacional del polímero, como plastificación o deformación uniaxial, tienen una clara influencia sobre el parámetro β (84). La posibilidad de modificar

selectivamente el PVC, eliminando por sustitución nucleófila determinadas estructuras conformacionales de manera controlada (26), es la base de nuestra investigación encaminada al estudio de la influencia de la microestructura conformacional sobre el parámetros de acoplamiento de la teoría de Ngai. Con ello pretendemos conseguir una interpretación a nivel molecular de los movimientos locales inherentes a las transiciones.

Hemos elegido la espectroscopía dieléctrica para estudiar la transición vítrea del PVC por dos razones. En primer lugar se trata de una de las técnicas más sensibles para el estudio de la dinámica de la transición vítrea en los polímeros amorfos (88), que permite estudiar esta transición en un intervalo amplio de frecuencias y temperaturas. En segundo lugar, debido a la cooperación existente entre los grupos de Millán y Colmenero, hemos tenido fácil acceso a esta técnica.

3.4 Relajación β mecánica: Antiplastificación

Desde hace varias décadas se sabe que la adición de pequeñas cantidades de aditivos plastificantes a los materiales polímeros tiene en algunos casos un efecto contrario al de la plastificación: aumenta el módulo elástico, desaparece la relajación β y macroscópicamente el material se vuelve más rígido y quebradizo. Este fenómeno, conocido como antiplastificación, desaparece al sobrepasar una determinada proporción de plastificante que, aunque varía dependiendo del sistema, siempre es pequeña.

El fenómeno de la antiplastificación fue primeramente observado por Fuoss en 1941 (89) como desaparición de la relajación β en el PVC plastificado con bifenilo. Sin embargo, los primeros en relacionar la desaparición de los movimientos moleculares que dan lugar a la relajación β con la disminución de la tenacidad o el aumento de la rigidez del material fueron Oberst y Bohn (92) en 1963. Más recientemente, se ha observado (104) que aumenta el intervalo de tensión o deformación en el que el material muestra un comportamiento viscoelástico lineal.

No todos los polímeros que tienen relajación β se antiplastifican. Jackson y Caldwell (93,94) estudiaron la antiplastificación de distintos polímeros con un gran número de aditivos y llegaron a la conclusión de que los polímeros para ser antiplastificables deben ser rígidos y con grupos polares. Heijboer clasifica la relajación β en dos grupos, según sea causadas por movimientos de la cadena principal o de los grupos laterales; según Fischer (99) sólo se antiplastifican los polímeros cuya relajación β está originada por movimientos de la cadena principal.

El polímero más estudiado desde el punto de vista de la movilidad a temperaturas sub-Tg ha sido el polietileno, por su simplicidad estructural. En su caso la movilidad residual por debajo de la transición vítrea se atribuye (105,106) a rotaciones en torno a los enlaces que forman el esqueleto de la cadena. Son, por ejemplo, pliegues completos en los que la cadena se dobla sobre si misma o pequeños pliegues en los que los carbonos en los extremos del pliegue son colineales, como el que origina el movimiento de manivela ("crankshaft"). Este movimiento de manivela, sin embargo, está muy desfavorecidos desde el punto de vista energético y estérico según algunos autores (98).

En otros polímeros, como el PVC, policarbonato, polimetacrilato de metilo, poliestireno, etc., cuya movilidad por debajo de la Tg ha sido muy estudiada aunque no desde el punto de vista teórico, la relajación β ha sido atribuida a procesos de asociación-disociación de enlaces secundarios (dipolo-dipolo, enlace de hidrógeno) (107), a movimientos cooperativos (91), a modos locales (pequeñas oscilaciones de torsión) permitidos por fluctuaciones de volumen libre (99), a los grupos terminales de la cadena (102), etc.. El

fenómeno de la antiplastificación, por tanto, según los autores, se atribuye al bloqueo de movimientos moleculares a causa de las interacciones (91,93,94,101), a la ocupación del volumen libre por el plastificante, al ordenamiento de cadenas y aumento de cristalinidad producido por el plastificante (93,94,90), a cambios conformacionales hacia estructuras más rígidas (96) o a variaciones en las fluctuaciones de volumen libre (99). Cada una de estas hipótesis presenta algún inconveniente o sólo se aplica a casos particulares.

Una de las primeras hipótesis sobre el origen de la antiplastificación fue la expresada por Horsley (90) y compartida por algunos otros autores (90,93,94,100) acerca del aumento de orden que provocan pequeñas cantidades de aditivos, al facilitar la orientación de las macromoléculas. Horsley se apoya, por una parte, en los diagramas de rayos X, y por otra, en el hecho de que la rigidez desaparece si el material se calienta y luego se enfría bruscamente, para volver a aparecer tras un recocido. Esta hipótesis no explica porqué los plastificantes que dan los máximos más acusados en el módulo elástico son precisamente las moléculas grandes y polares, que no facilitan el proceso de cristalización (90). Además, los resultados experimentales sobre el efecto de la cristalinidad en la relajación β son contradictorios (91,108).

Otros autores (90,91,95) atribuyen el fenómeno de la antiplastificación a la inmovilización de las estructuras que son responsables de esta relajación, a causa de su interacción con moléculas de plastificante. Según Kinjo y Nakagawa (95) estas moléculas de plastificante impiden, al interaccionar, los movimientos de los segmentos de la cadena que originan la relajación β , empezando por los segmentos más largos, lo que explica la desaparición de la relajación desde las temperaturas más altas. Esta hipótesis es también compartida por otros autores, (91,101) por ejemplo por Pezzin (91), quien además afirma que en base a sus resultados sobre el nulo efecto de la disminución de densidad sobre la intensidad de la relajación β , es difícil atribuir el efecto de antiplastificación a la ocupación de volumen libre por las moléculas de aditivo.

Mikhailov (96) atribuye la desaparición de la relajación β en el PVC a un cambio conformacional provocado por el plastificante, que aumenta la población de las secuencias más rígidas. Según el autor, si la supresión de esta relajación estuviera originada por el bloqueo de modos locales, como consecuencia de la interacción con moléculas de plastificante, debería existir una proporcionalidad entre el número de estructuras bloqueadas y el número de moléculas de plastificante en la mezcla, proporcionalidad que de hecho no se observa en el caso del PVC. Pezzin y col. (109) interpretan esta falta de proporcionalidad de forma diferente y sugieren que el movimiento que origina la relajación β no es un modo local sino un movimiento cooperativo.

Teniendo en cuenta que, según algunos autores, las variaciones de volumen libre no afectan a la relajación β (91,103) y que la hipótesis del bloqueo de movimientos por

interacciones polímero-plastificante sólo puede explicar los sistemas con grupos polares, Fischer propone (99) que el origen de la relajación β está en movimientos locales de la cadena permitidos por las fluctuaciones de volumen libre. Estas fluctuaciones son generales a todos los polímeros y no están afectadas por los tratamientos de temperatura o presión que sí afectan al volumen libre. Sin embargo, otros autores (101) no encuentran variaciones en el valor medio de las fluctuaciones de volumen libre en mezclas donde observan la desaparición de la relajación β de uno de los componentes.

En resumen, lo que se sabe con certeza sobre los procesos que originan esta relajación y sobre la antiplastificación es muy limitado y ni siquiera en el caso del polietileno es posible confirmar un mecanismo concreto, pues los cambios conformacionales propuestos en estudios teóricos no son probables por razones estéricas y energéticas. Sin embargo, no cabe duda de que se trata de fenómenos íntimamente ligados a la microestructura conformacional de los polímeros.

En trabajos recientes (97,157) fruto de la cooperación entre el grupo que dirige el Dr. Millán (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros) y el grupo del Prof. J. Colmenero (Universidad del País Vasco) se ha podido correlacionar, aunque todavía de forma provisional, la movilidad molecular del PVC a temperaturas próximas a la de relajación vítrea con las conformaciones locales posibles en los segmentos terminales de secuencias isotácticas. Estas conformaciones son la GTGTTT y GTTGTT, que cuando el polímero está en disolución, forman un equilibrio muy desplazado hacia GTGTTT, la conformación más estable. En concreto, la explicación que se ha dado a estos primeros resultados es que la triada isotáctica GTTG⁻ introduce fuertes cambios en la disposición espacial de la cadena, que darían lugar a la aparición de zonas locales con un gran volumen libre mientras que la triada heterotáctica GTTT estaría más bien implicada en fenómenos de interacción polímero-polímero. De esta interpretación se desprende que estas conformaciones, en particular la GTTG⁻, están de algún modo involucradas en la movilidad del polímero a temperaturas inferiores a la T_g.

Por otra parte, trabajos del primero de los grupos de investigación antes mencionados, han demostrado que las reacciones de sustitución nucleófila del PVC transcurren por un mecanismo estereoselectivo según el cual la conformación GTTG⁻ de la triada isotáctica es altamente reactiva a causa, precisamente, de su movilidad y de su interacción específica con disolventes de carácter básico blando. Estas son las razones por las que, en esta Tesis, se han proyectado investigaciones encaminadas a buscar la posible correlación entre conformaciones locales, en especial la GTTG⁻TT en extremos de cadena de secuencias isotácticas, y el fenómeno de la antiplastificación. Los trabajos mencionados (26) sobre sustitución estereoespecífica permiten disponer de polímeros modelo con contenido en conformaciones locales bien definido. Por consiguiente, el estudio comparativo de la antiplastificación en estos polímeros ofrece la posibilidad de correlacionar este fenómeno con aspectos

microestructurales concretos, inéditos en la literatura existente.

Para la determinación de la relajación β pueden emplearse tanto técnicas de análisis dinamomecánico como dieléctrico si el grupo implicado en la relajación es polar, como es nuestro caso. En nuestros estudios hemos utilizado la técnica de análisis dinamomecánico (DMTA), que es la más empleada en la literatura.

3.5 Envejecimiento físico

El envejecimiento físico es un proceso general a todos los materiales amorfos en estado vítreo que en el caso de los polímeros tiene una gran importancia práctica por tratarse de un proceso que altera todas las propiedades que dependen de la temperatura y que cambian drásticamente en la transición vítrea, como las propiedades mecánicas (110) o las de transporte (111). Macroscópicamente el envejecimiento implica una mayor fragilidad del material como consecuencia de la disminución de volumen o aumento de densidad. Según algunos autores (110) este proceso ocurre entre la transición vítrea y la relajación β , aunque otros (112) afirman que continúa a temperaturas inferiores a la de la relajación β .

A temperaturas inferiores a la T_g los polímeros se encuentran en un estado de no equilibrio y los valores de entalpía, entropía y volumen del material son superiores a los correspondientes en el equilibrio. Por ello la entalpía, entropía y volumen evolucionan con el tiempo hacia sus valores de equilibrio si lo permite una cierta movilidad molecular, que existe en las condiciones normales de utilización de los polímeros. Esta tendencia hacia el equilibrio es lo que da lugar al envejecimiento físico. Al ser el estado vítreo un estado de no equilibrio no puede quedar descrito únicamente por la presión y la temperatura. Las teorías más sencillas suponen que sólo es necesario añadir un parámetro más, relacionado con el volumen libre del sistema (110), para describir este estado. Utilizando de forma simple el concepto de volumen libre estas teorías son capaces de explicar cualitativamente muchos aspectos del proceso de envejecimiento físico, pero no todos. Algunos ejemplos son los resultados sobre relajación de volumen de Kovacs (113), que veremos a continuación, o los resultados de Pixa et al. (114), quienes encuentran que el policarbonato estirado en frío envejece dos veces más rápido que el mismo policarbonato sin estirar aunque la densidad es mayor en la muestra estirada, lo que es difícilmente explicable desde el punto de vista del volumen libre.

La evolución de la entalpía hacia sus valores de equilibrio da lugar a una absorción de energía que se observa como un pico endotérmico que aparece en la proximidades de la T_g . La posición (en temperatura) y la forma del pico endotérmico dependen de la temperatura a la que el material haya envejecido. Esto indica, según Roe et al. (115) que los polímeros envejecidos a distintas temperaturas son diferentes no sólo en el contenido de entalpía sino también en aspectos relativos a la organización molecular del vidrio. Por su parte, la evolución del volumen da lugar a una densificación del material. En 1963 Kovacs (113), en un experimento clásico, determinó las variaciones de volumen del poliacetato de vinilo en expansión y contracción en las proximidades de la T_g y encontró que incluso muy cerca del equilibrio la velocidad de relajación de volumen tras un aumento brusco de temperatura (expansión isoterma) parece depender del estado inicial del vidrio.

No es posible describir de manera cuantitativa estos resultados utilizando una teoría sencilla de volumen libre. Roe et al. (115) proponen el empleo de dos parámetros de orden para describir correctamente el estado vítreo y el proceso del envejecimiento. Uno de estos parámetros es la cantidad de volumen libre, el otro un parámetro que describa los cambios de población de los distintos isómeros conformacionales de la cadena. Durante el envejecimiento físico tanto la organización del empaquetamiento como la población conformacional evolucionan hacia el equilibrio y como los dos procesos dependen de la movilidad, responden a las variables externas de manera similar aunque no necesariamente idéntica. Si es necesario introducir más de un parámetro de orden no se tiene la seguridad de que las velocidades de relajación de volumen y de entalpía sean equivalentes, debido a que pueden responder a procesos moleculares diferentes (115). De hecho, Petrie (116) observa que los tiempos de relajación de entalpía son mucho más largos que los que Kovacs (113) obtiene en el inicio del proceso de relajación de volumen.

En general, los modelos propuestos introducen fundamentalmente dos elementos: un espectro de tiempos de relajación ancho y una dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura y con la estructura del material.

Kovacs et al. (117-119) proponen un modelo multiparámetro con un espectro de tiempos de relajación que se compone fundamentalmente de dos partes: una cola de tiempos de relajación cortos, seguida de una región principal de tiempos de relajación más largos que está asociada a la mayor parte del volumen libre. Con esta distribución de tiempos de relajación consiguen reproducir bastante bien la contracción isoterma de volumen, sin embargo no se consigue reproducir el comportamiento del vidrio durante la expansión isoterma.

El modelo de Robertson (120), que en esencia es muy parecido al de Kovacs, relaciona el espectro de tiempos de relajación con una distribución de volumen libre. Supone que al enfriar por debajo de la temperatura de transición vítrea sólo los grados de libertad conformacional se alejan del equilibrio, entonces es necesario conocer el estado conformacional para describir el estado del vidrio. La relajación de volumen depende de dos procesos: la reorganización conformacional y la variación del volumen libre del entorno. Las reorganizaciones que contribuyen a la relajación inicial rápida descrita por Kovacs (113, 118) se localizan en segmentos poliméricos situados en entornos con un volumen libre particularmente alto originados por fluctuaciones térmicas. Este modelo, al igual que el de Kovacs, es incapaz de reproducir el comportamiento del material durante la expansión isoterma en las proximidades del equilibrio.

A diferencia de los anteriores modelos, la teoría de Adam-Gibbs (121) sobre la relajación estructural tiene una base termodinámica. Se supone la existencia de regiones independientes que se reorganizan cooperativamente. El tiempo de relajación depende de la

barrera de potencial que impide la reorganización, de la entropía configuracional de la unidad más pequeña capaz de reorganizarse, de la temperatura y de la entropía configuracional del sistema.

Recientemente Ngai et al. (83) han aplicado el modelo de acoplamiento al problema del envejecimiento físico. Este modelo ha explicado con éxito numerosos problemas relacionados con la dinámica de las relajaciones en sistemas complejos. Básicamente el modelo supone que la velocidad de relajación dependiente del tiempo es resultado de una velocidad de relajación "original" o "primitiva", que a tiempos largos se modifica por un factor dependiente del tiempo, que es debido al acoplamiento de la unidad que se mueve con el entorno complejo. La función de relajación que se obtiene en este modelo es la función de Kohlrausch:

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^{1-n}]$$

En esta ecuación, "n" es el parámetro de acoplamiento, que varía entre 0 (si el sistema está no acoplado) y 1 (si se trata de un sistema totalmente acoplado). El parámetro n depende de la estructura del vidrio y de la temperatura: aumenta al disminuir la temperatura y al aumentar el tiempo de envejecimiento. Este modelo, que es capaz de reproducir todos los resultados experimentales de Kovacs, introduce parámetros que permiten una generalización de sus ecuaciones, aunque el sentido físico de estos parámetros es ambiguo.

En los sistemas complejos, como es el caso de los vidrios poliméricos, no es fácil precisar el origen molecular de los procesos de relajación y sin embargo, comprender verdaderamente estos procesos es conocer su fundamento a un nivel molecular. En este sentido, los trabajos realizados en nuestro grupo han aportado siempre un enfoque molecular al comportamiento físico y químico de los materiales, en particular del PVC, que puede ser de una gran utilidad a la hora de concretar los movimientos moleculares estérica y energéticamente posibles y las estructuras responsables de los cambios estructurales que ocurren durante el envejecimiento físico. El estado actual de los trabajos sobre modificación química del PVC permite disponer de polímeros-modelo con microestructura molecular bien conocida y, por consiguiente, abordar el estudio de la correlación entre esta microestructura (en términos de contenido y frecuencia de conformaciones locales derivadas de la tacticidad) y el proceso del envejecimiento físico.

La determinación del grado de envejecimiento de un material puede hacerse directamente midiendo las funciones termodinámicas que cambian, es decir, el volumen (112,122) o la entalpía (110,115,116), o bien midiendo propiedades que dependen indirectamente de esas funciones termodinámicas, como relajaciones mecánicas (110) o dieléctricas, cuyos tiempos de relajación dependen de la disminución de volumen libre. Nosotros hemos

medido la relajación de entalpía porque de las técnicas que determinan funciones termodinámicas directamente implicadas en el proceso de envejecimiento la más accesible para nosotros es la calorimetría diferencial de barrido.

3.6 Estirado de películas

Los polímeros amorfos no orientados tienen un comportamiento isótropo. Tratamientos como el estirado o el mismo procesado de los materiales (moldeo, soplado, extrusión, etc) provocan un cierto ordenamiento al orientar uniaxial o biaxialmente al polímero, que se vuelve anisótropo. Esto significa que las propiedades mecánicas, ópticas o eléctricas del material no son las mismas en todas las direcciones, por ejemplo las muestras orientadas uniaxialmente muestran birrefringencia y dicroísmo, y son rígidas (disminución de la elongación en el punto de rotura, aumento del módulo de Young) en la dirección del estirado y frágiles en la dirección perpendicular.

Los trabajos publicados dedican, en general, mucha más atención a la orientación de regiones extensas del polímero (regiones cristalinas o amorfas, secuencias sindiotácticas o isotácticas largas) (123-130) o al efecto de la orientación en las propiedades, que a los cambios moleculares que provoca el estiramiento. Sin embargo, durante la deformación uniaxial la macromolécula tiende a alinearse en la dirección del estirado y a un nivel molecular este alineamiento implica que en la cadena se produzcan cambios conformacionales globales que favorezcan la orientación o que den lugar a un alargamiento. Por otra parte, cabe esperar que las interacciones cadena-cadena que existen en el polímero se vean afectadas de algún modo, aunque este punto no ha sido tratado en la literatura.

Los cambios conformacionales globales que origina el estirado en la cadena deben estar relacionados con cambios en las conformaciones locales en la cadena de los polímeros. Este aspecto es precisamente el que se va a estudiar en esta Tesis.

Existe en la literatura un estudio teórico que, utilizando el modelo de isómeros rotacionales (RIS) (131), propone la desaparición progresiva de las secuencias conformacionales que disminuyen la longitud de la cadena. Según este modelo en los primeros momentos de la deformación las conformaciones gauche (G) se redistribuyen a lo largo de la cadena, sin que disminuya su población y a continuación desaparecen las triadas que contienen isómeros G del mismo signo contiguos (GG, G⁻G⁻), seguidas de las triadas en las que conformaciones G del mismo signo están separadas por una conformación trans (T).

Los estudios experimentales sobre este tema no son muy abundantes. Existen dos etapas distintas en el comportamiento de los polímeros amorfos durante la deformación: la primera corresponde al intervalo de relaciones de estirado en que el polímero se comporta como un material elástico (hasta $\lambda \leq 1.1$ en el poliestireno, donde λ es la relación de estirado) (132,133), la segunda comienza a partir del punto de fluencia, cuando el material tiene un comportamiento viscoelástico.

En la primera etapa, la población de conformaciones de alta energía del polímero aumenta bruscamente (132,133). Al sobrepasar el punto de fluencia, bien se recupera la distribución inicial de población (como es el caso del poliestireno (PS) atáctico, donde la conformación de alta energía es la gauche), o bien continua aumentando de forma más suave la población de isómeros trans (como en el caso del PS isotáctico, cuya conformación de alta energía es la trans).

Para relaciones de estirado más altas y utilizando la espectroscopía IR, se han observado (124) modificaciones en las bandas de tensión del enlace C-Cl del PVC, que son sensibles a la estructura conformacional. Los autores interpretan estas modificaciones, que consisten en variaciones de la intensidad de las bandas que aparecen a 605, 638, 613 y 698 cm^{-1} , como producidas por la destrucción con el estirado de alineamientos locales de secuencias sindiotácticas cortas que de alguna forma constituyen estructuras locales pseudocristalinas.

Para comprender la naturaleza de los cambios que provoca el estirado (cambios conformacionales globales y locales, en las interacciones intercadena, etc.), una cuestión importante es saber si ocurre alguna transformación de carácter irreversible, en contra de la creencia general de que relaciones de estirado pequeñas o moderadas sólo dan lugar a cambios de carácter reversible.

Este es el principal objetivo de la investigación efectuada sobre los cambios conformacionales locales del PVC durante el estiramiento moderado de películas a temperatura ligeramente superior a la de transición vítrea. En investigaciones efectuadas en nuestro laboratorio se ha demostrado el efecto de determinadas conformaciones locales asociadas a los extremos de secuencias tácticas (especialmente las isotácticas) en los mecanismos de las reacciones de modificación y de degradación del polímero. Por otra parte, el objetivo primordial de esta tesis es demostrar el papel determinante de estas conformaciones en las propiedades físicas del polímero y establecer correlaciones entre ambas.

Nuestro planteamiento de partida es que dichas conformaciones deberían convertirse de forma irreversible en otras más estables como consecuencia del estirado. Las interacciones intermoleculares en las secuencias adyacentes a estructuras de alta energía "congelan" a estas. Una vez liberadas, o al menos relajadas, aquellas interacciones, las conformaciones "congeladas" podrían adoptar de forma irreversible su conformación más estable. Precisamente, los estudios sobre modificación química del PVC, su carácter estereoespecífico y, sobre todo, la influencia de los distintos medios de reacción (que determinan la estereoespecificidad, separando en mayor o menor grado las cadenas y liberando las conformaciones reactivas), revelan el papel fundamental que juegan las interacciones intermoleculares en el comportamiento del polímero, lo que nos ha llevado a pensar en la hipótesis anterior sobre la existencia de cambios conformacionales irreversibles durante el estirado.

Los cambios conformacionales pueden ser detectados y hasta identificados mediante el análisis de las bandas de vibración del enlace C-Cl, a la luz de trabajos previos de nuestro laboratorio. Por otra parte, conocida la correlación entre las conformaciones en el polímero sin estirar y los mecanismos de degradación térmica del polímero, es posible identificar la irreversibilidad del cambio ocurrido en el estirado, si es el caso, mediante el estudio de la degradación térmica del polímero antes del estirado, después del estirado, e incluso tras la redisolución y precipitación de la muestra estirada, con el fin de evitar cualquier orientación remanente.

4. Resultados y Discusión

4.1 Materias Primas y Caracterización

4.1.1 Materias primas

Disolventes

Se han empleado los siguientes disolventes: N-metiletilcetona, hexametilfosforamida, tetrahidrofurano, ciclohexanona y N-metilpirrolidona. Su estructura química y procedencia figuran en la tabla 1. Todos ellos han sido purificados antes de su uso.

a) N-metiletilcetona (MEK), y hexametilfosforamida (HMPT), se han purificado por destilación fraccionada en atmósfera de nitrógeno.

b) Tetrahidrofurano (THF): Se ha purificado por tratamiento con hidruro de litio y aluminio a reflujo durante una hora para eliminar los peróxidos y se ha destilado en atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de su uso.

c) Ciclohexanona (CH): Se ha purificado mediante dos destilaciones en atmósfera de nitrógeno.

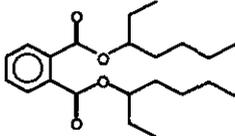
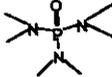
d) N-metilpirrolidona (MP): Se ha purificado mediante un secado en hidruro cálcico y posterior destilación fraccionada a presión ambiente.

Aditivos

Se han preparado mezclas de PVC con aditivos de bajo peso molecular, habiéndose elegido tres compuestos de características muy diferentes: el ácido esteárico (HSt), el estearato de butilo (StBu) y el ftalato de 2-etil hexilo (DOP). Estos tres aditivos se emplean habitualmente en la industria, el ácido esteárico como lubricante externo, el estearato de butilo como lubricante interno y el ftalato de 2-etil hexilo como plastificante.

El ácido esteárico y el estearato de butilo se han utilizado sin tratamiento alguno, mientras que el ftalato de 2-etil hexilo se ha purificado por destilación fraccionada en atmósfera de nitrógeno. En la tabla 1 se muestran la estructura química y procedencia de estos aditivos.

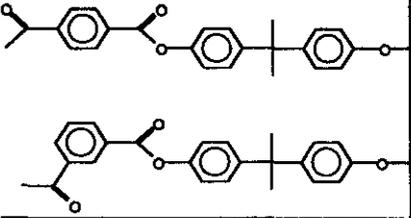
Tabla 1: Procedencia y estructura química de los aditivos y disolventes empleados.

Aditivos/Disolventes	Procedencia	Estructura química
Estearato de butilo	Merck	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
Ácido esteárico	Fluka	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Ftalato de 2-etil hexilo	Merck	
Ciclohexanona	Ferosa	
N-metilpirrolidona	Merck	
Tetrahidrofurano	Ferosa	
Hexametilfosforamida	Fluka	
Metiletilcetona	Panreac	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

Polímeros

a) *Poliésteres*: Se han preparado mezclas de PVC con poli(ϵ -caprolactona (PCL)), poliadipato de etilenglicol (PEA) y con un copoliéster del ácido tereftálico e isoftálico con bisfenol A en proporción equimolecular (Poliarilato, PAr).

Tabla 2: Estructura química, procedencia, Tg (K) y Tm (K) de los poliésteres

Poliéster	Procedencia	Tg (K)	Tm (K)	Estructura química
PCL	Aldrich	220	328	$[-(\text{CH}_2)_5\text{-COO-}]$
PEA	Aldrich	210	358	$[-\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}(\text{CH}_2)\text{-}]$
PAr	Solvay	470	-	

Los dos primeros son semicristalinos y el tercero, amorfo. Estos poliésteres se han purificado por disolución en tetrahidrofurano y posterior precipitación con metanol. Su procedencia, estructura química y temperaturas de fusión y de transición vítrea figuran en la tabla 2. El PAr tiene un $M_n=21500$ y un $M_w=51400$.

b) Policloruro de vinilo: Las distintas muestras de PVC objeto de estudio son las siguientes:

- a) PVC-A: Se ha obtenido por polimerización en masa del cloruro de vinilo a 90°C , utilizando 2,2'-azobisisobutironitrilo como iniciador.
- b) PVC-B: Se ha obtenido de igual modo que el polímero PVC-A a una temperatura de 75°C .
- c) PVC-C: Es un PVC sintetizado por Rio Ródano mediante polimerización en masa de cloruro de vinilo a 70°C en ausencia de aditivos, empleando peróxidos como sistema iniciador y sin tratamiento térmico al final de la polimerización.
- d) PVC-D: Se trata de un polímero obtenido en masa a 70°C por Rhone Poulenc.
- e) PVC-E: Polímero obtenido mediante polimerización en masa a 40°C , utilizando 2,2'-azobisisobutironitrilo como iniciador.
- f) PVC-F: Obtenido por Montedison siguiendo un procedimiento en masa a -30°C .
- g) PVC-G: Es la fracción soluble en THF de un polímero obtenido en masa a -50°C utilizando 2,2'-azobisisobutironitrilo como iniciador, empleando radiación ultravioleta para asegurara la descomposición del iniciador.

Los polímeros PVC-D y PVC-F fueron objeto de estudio en el "IUPAC Working Party on Defects in the Molecular Structure of PVC and their Relation to Thermal Stability" que tuvo lugar entre los años 1977 y 1982 (39). La conversión de los polímeros obtenidos en nuestro laboratorio (A, B, E y G) no ha sido superior al 20% en peso.

c) Obtención de muestras de PVC modificado químicamente: Se han utilizado muestras de PVC modificado por sustitución nucleófila. Las reacciones de sustitución nucleófila en disolución se han llevado a cabo del siguiente modo: el reactivo tiofenolato sódico (NaSC_6H_5) y el PVC se disuelven cada uno por separado en una parte del disolvente (CH o MP) que se vaya a emplear y ambas disoluciones se termostatan a la temperatura de reacción. Cuando están perfectamente disueltos se vierten en el reactor, termostatizado a la temperatura programada y se lleva a cabo la reacción en atmósfera de nitrógeno. A los tiempos de reacción apropiados se saca la muestra, se precipita y se lava con metanol. Finalmente, se seca a vacío a 40°C (48).

Preparación del reactivo nucleófilo tiofenolato sódico: el tiofenolato sódico se ha preparado por reacción de sodio (Merck) con tiofenol (Merck) a reflujo de p-xileno en atmósfera inerte. La reacción tiene lugar con sodio, previamente purificado mediante reacción con alcohol t-butílico. Se ha obtenido un precipitado blanco, que se ha filtrado

lavándose varias veces con 1,2-dicloroetano. Finalmente, se ha secado a vacío y se ha almacenado en ambiente de nitrógeno (48).

4.1.2 Caracterización

Determinación del peso molecular

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) de las distintas muestras de PVC se han determinado a partir de las medidas realizadas a 34°C sobre disoluciones en ciclohexanona de concentraciones comprendidas entre 0,4% y 1,6% en peso, utilizando un osmómetro de membrana Knauer.

Grado de modificación de las muestras de PVC

El grado de conversión de las muestras obtenidas en la reacción de sustitución nucleofílica del PVC con tiofenolato sódico se ha determinado utilizando la espectroscopía ultravioleta. En un espectrofotómetro Perkin-Elmer 554 se ha medido la absorción a 256 nm, debida al grupo tiofenolato, en disoluciones preparadas en THF de concentración 0,064 g·l⁻¹ o 0,24 gr.l⁻¹, dependiendo del grado de modificación de la muestra. Ha sido necesario obtener previamente una curva de calibrado absorbancia-conversión, que ha sido construida empleando muestras modificadas con grados de conversión conocidos a partir del microanálisis de Cl y S y de la espectroscopía de RMN de ¹H (48). El grado de sustitución de la muestra se da como número de moles de polímero sustituido por cada 100.

Determinación de la tacticidad

La tacticidad de las muestras de PVC, así como la de los polímeros obtenidos por modificación nucleofílica con tiofenolato sódico ha sido determinada a partir de los espectros de RMN de ¹³C desacoplados, a 90°C en un XL-300 Varian Instrument que opera a 75,5 MHz, y utilizando dioxano-d₆ como disolvente con una concentración aproximada del 10% en peso. La anchura espectral es de 2500 Hz, la velocidad de repetición del pulso 3 s y el número de puntos empleados 16K. Se han efectuado 10.000-15.000 barridos, lo que proporciona una relación señal-ruido muy satisfactoria (25).

Estas condiciones permiten determinar cuantitativamente el contenido en triadas

sindio, hetero e isotácticas, así como en pentadas isotácticas, midiendo las áreas correspondientes bien por integración electrónica o por planimetría.

En la tabla 3 figura el resultado de la caracterización de los polímeros empleados a lo largo de este trabajo. El espectro RMN de ^{13}C del PVC-G se obtuvo manteniendo condiciones experimentales similares a las del resto de los polímeros, excepto que, por ser insoluble en dioxano, para su disolución se emplearon mezclas de dimetilsulfóxido deuterado y o-diclorobenceno en proporción 1:4.

Tabla 3: Temperatura de polimerización, tacticidad y peso molecular M_n de los PVC empleados.

Polímero	$T_{pol}(^{\circ}\text{C})$	$M_n \cdot 10^3$	Tacticidad ^(b)		
			P_{mm}	$P_{mr} + P_{rm}$	P_{rr}
PVC-A	90	21,5	0,214	0,505	0,281
PVC-B	75	23,4	0,198	0,508	0,294
PVC-C	70	44,0	0,200	0,497	0,303
PVC-D	70	38,0	0,198	0,504	0,298
PVC-E	40	78,2	0,170	0,499	0,331
PVC-F ^(a)	-30	51,7	0,175	0,466	0,359
PVC-G	-50	48,0	0,119	0,477	0,404

(a) Los datos de la caracterización de este polímero están tomados de la ref (39)

(b) Probabilidad de triadas sindio (P_{rr}), hetero ($P_{mr} + P_{rm}$) e isotácticas (P_{mm}).

En la siguiente tabla (Tabla 4), figuran los diferentes tipos de PVC empleados en las reacciones de modificación, las condiciones de la reacción (disolvente, temperatura), la conversión alcanzada en cada caso y la tacticidad del polímero resultante.

Tabla 4: Características de las muestras de PVC modificadas. S=Disolvente, C= conversión

Muestra	Polímero	S	T(°C)	C(%)	Tacticidad		
					P _{rr}	P _{mr} +P _{rm}	P _{mm}
NA-2	PVC-C	CH	-15	0,6	0,307	0,493	0,194
NB-1	PVC-B	CH	25	3,4	0,333	0,464	0,169
NB-2	PVC-B	CH	25	11,0	0,388	0,394	0,108
NC	PVC-B	CH	-15	1,3	0,317	0,483	0,186
ND	PVC-B	CH	25	20,7	0,440	0,305	0,048
NB-3	PVC-A	CH	25	2,2	0,298	0,487	0,193
NB-4	PVC-A	CH	25	27,5	0,412	0,261	0,052
CH1	PVC-A	MP	25	8,1	0,331	0,432	0,156
CH2	PVC-A	MP	25	13,7	0,353	0,382	0,128
CX1	PVC-A	CH	25	5,6	0,329	0,456	0,159
CX2	PVC-A	CH	25	12,5	0,367	0,392	0,116

En la siguiente tabla (tabla 5) se detallan los aditivos, polímeros y muestras sustituidas empleadas en cada capítulo.

Tabla 5:

Capítulo	PVC	PVC modificado	Aditivos, poliésteres y disolventes
3.2	PVC-C/PVC-E/PVC-G	NA-2	PCL/PEA/PAr/DOP/HSu/StBu/CH/MP/MEK
3.3	PVC-C/PVC-F/PVC-A	-	PCL/PEA/PAr/HSu/StBu/DOP
3.4	PVC-B/PVC-C	NC/NB1/NB2/ND	PCL/PEA/PAr/StBu/DOP
3.5	PVC-A	CH1/CH2/CX1/CX2	-
3.6	PVC-B/PVC-D	-	-
3.7	PVC-A/PVC-D/PVC-G	-	-

4.2 Fenómenos de Interacción

4.2.1 Introducción

Las propiedades de los materiales polímeros, su comportamiento y aplicaciones, son consecuencia en gran medida del tipo y grado de interacción intermolecular, intramolecular y con otros polímeros o moléculas (propiedades en disolución, estado de agregación propiedades físicas como el módulo o el amortiguamiento, mezclas y formulaciones, etc.). Sin embargo, aún siendo fenómenos tan importantes desde el punto de vista de la aplicación industrial y de la investigación básica, gran parte de los conocimientos que se tienen sobre estos fenómenos en el campo de las macromoléculas son empíricos y de carácter muy poco general. Esta carencia de fundamento científico es especialmente importante por lo que respecta al papel de la microestructura de los polímeros en los fenómenos de interacción.

A este respecto, el grupo de Millán et al. ha venido investigando ampliamente las reacciones de modificación y de degradación del PVC en diversos medios de reacción, llegando a conclusiones inéditas que no pueden explicarse más que en base a la interacción específica entre determinadas configuraciones secuenciales o locales (microestructura) y el medio de reacción. Tal es el caso de la sustitución nucleófila, que tiene lugar por un mecanismo estereoselectivo susceptible de control gracias a dichas interacciones específicas con disolventes, agentes de compatibilización, polímeros, etc. Estos estudios (2,26,28) han permitido tanto establecer mecanismos de reacción como sintetizar polímeros modelo con microestructura bien conocida para el estudio de la relación estructura-propiedades, objetivo primordial de esta tesis doctoral.

De estos resultados arranca nuestro interés en la consecución de conocimientos básicos encaminados a explicar no sólo el carácter estereoselectivo de las interacciones del PVC sino también el mecanismo de las mismas a nivel molecular.

Desde un punto de vista experimental el presente capítulo pretende aprovechar la abundante experiencia en FTIR y sus grandes posibilidades para el análisis de los resultados (141). Nuestro objetivo es poner de manifiesto la existencia de interacciones específicas en los sistemas escogidos y su correlación con la microestructura conformacional del PVC. Estos sistemas son mezclas de PVC con aditivos de interés, disolventes y con varios poliésteres. La razón de esta elección es por una parte, la búsqueda de conexiones inequívocas con los resultados de nuestro laboratorio sobre la estereoespecificidad de las reacciones de modificación del PVC, aportando de esta forma apoyo definitivo a sus conclusiones. Y, por otra parte, se ha procurado obtener conocimientos de utilidad en el orden práctico, dada la enorme importancia comercial de este material.

Para estos estudios hemos empleado la espectroscopía IR, que nos permitirá detectar la presencia de interacciones entre los componentes de las mezclas a través de las variaciones en la anchura y posición de las bandas de absorción IR de la función C=O de los aditivos y de las bandas propias del polímero.

4.2.2 Experimental

Espectroscopía infrarroja

Los espectros IR se han registrado en un espectrómetro NICOLET 520 de Transformada de Fourier con interferómetro de Michaelson y un láser de referencia de He-Ne cuya frecuencia se conoce con una precisión de $0,01 \text{ cm}^{-1}$.

Las medidas se han efectuado en la zona del infrarrojo medio. La fuente empleada ha sido un Globar de emisión optimizada entre 400 y 5000 cm^{-1} . El divisor de haz es de BrK y el detector de DTGS, también con ventanas de BrK. Para eliminar en lo posible el CO_2 y el agua atmosférica, el sistema se purga continuamente.

El número de puntos registrado por barrido ha sido 8192 y el número total empleado para calcular la transformada, 16384, lo que implica una resolución de 2 cm^{-1} previa a la apodización. Se ha utilizado la función de apodización de Happ-Genzel. Se han efectuado 32 barridos por cada espectro, lo que proporciona una buena relación señal-ruido. Se ha comprobado que una resolución de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ y 200 barridos no introduce mejoras significativas en los espectros.

Preparación de las muestras: Hemos preparado mezclas de PVC de distinta tacticidad y polímeros (PCL, PEA), aditivos (BuSt, DOP, HSt) y disolventes (CH, MEK, MP). Los PVC empleados han sido el PVC-C, PVC-E y PVC-G (Tabla 3 del apartado 4.1.2) y la muestra modificada NA-2 (Tabla 4, apartado 3.1.2). Tanto los productos puros como sus mezclas se han preparado en forma de película. Para ello se han preparado disoluciones en THF, de composición y concentración determinadas por pesada (excepto en el caso de los disolventes). Tras la completa disolución de los componentes, se vierte la disolución sobre una placa Petri de 6 cm de diámetro interno. Controlando de este modo el espesor de las películas y la concentración de las disoluciones se consiguen absorbancias de las bandas de interés de valores comprendidos en el intervalo de validez de la ley de Lambert-Beer (134). Las placas se colocan sobre mercurio en el interior de un desecador, de manera que el disolvente se evapora lentamente. A continuación se introducen en una estufa a 50°C hasta la completa eliminación del disolvente. La presencia de restos de THF en las películas se detecta por la aparición de una banda de absorción en el espectro IR a 1069 cm^{-1} , característica de este disolvente (12). Cuando la preparación de la película es imposible

debido a las características de la muestra (rigidez, heterogeneidad), la disolución en THF de los componentes de la mezcla se ha depositado sobre una pastilla de KBr y el disolvente se ha eliminado del mismo modo que en las películas.

En el caso de los disolventes, la determinación de la concentración en la mezcla es más complicada, por tratarse de componentes volátiles. Se han preparado mezclas de composición conocida y se han buscado bandas de absorción del polímero y del disolvente que puedan actuar como bandas de referencia interna, de manera que la relación de sus intensidades refleje la composición de la mezcla. Como banda de referencia interna para el disolvente se ha elegido la banda de tensión C=O, por tratarse de una banda aislada con un elevado coeficiente de extinción. En el caso del PVC es más complicada la elección, porque la banda de absorción más adecuada, la de deformación del grupo CH₂, que aparece alrededor de 1430 cm⁻¹, interfiere con la banda de deformación CH₂ de la ciclohexanona. Por ello se ha elegido como banda de referencia interna del PVC las de tensión C-Cl, que aparecen entre 600 cm⁻¹ y 700 cm⁻¹. La variación con la composición de la mezcla del cociente de las absorbancias de las bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ y $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ proporciona una recta en el intervalo de composiciones en las que tanto el área de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($A_{\text{C}=\text{O}}$) como el área de la banda de tensión $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ ($A_{\text{C}-\text{Cl}}$) varían linealmente con la composición (ley de Lambert-Beer (134)). En la figura 1 del apéndice I se muestran las rectas así obtenidas.

Sobre las películas se han efectuado dos tipos de medidas: desplazamientos de la banda de tensión del grupo carbonilo en las mezclas del PVC con otros polímeros, aditivos y disolventes, y variaciones en la intensidad relativa de las bandas de tensión del grupo C-Cl del PVC en las mezclas.

La posición, anchura e intensidad de la banda de tensión del grupo carbonilo, $\nu(\text{C}=\text{O})$, han sido determinadas utilizando el software del espectrómetro NICOLET 520. Las medidas a distintas temperaturas se han efectuado empleando un módulo de temperatura SPECAC con ventanas de CIAg.

4.2.3 Resultados

Estudio de la función C=O del aditivo en mezclas con PVC

Se ha estudiado la banda de tensión del enlace $\nu(\text{C}=\text{O})$ de los aditivos, polímeros y disolventes en mezclas con PVC de distinta tacticidad y se han determinado los desplazamientos y variaciones de anchura de la banda en función de la composición.

A. Mezclas PVC-poliéster

1) *Sistema PVC/Poli(ϵ -caprolactona)*: Este sistema ha sido ampliamente estudiado y se sabe que se trata de una mezcla miscible en todas las proporciones, que presenta una única Tg (7,136). En las tablas 6 y 7, y figuras 2a y 2b se muestran los resultados para la mezcla PVC/PCL a temperatura ambiente y a 70°C respectivamente.

Tabla 6: Frecuencia (cm⁻¹) de la banda de absorción C=O de la PCL en mezclas PVC/PCL de distinta composición dada como fracción molar de PCL a temperatura ambiente.

χ_{PCL}	$\nu(C=O)_{PCL/PVC-C}$	$\nu(C=O)_{PCL/NA-2}$	$\nu(C=O)_{PCL/PVC-E}$	$\nu(C=O)_{PCL/PVC-G}$
0,005	1729,7	-	-	-
0,017	1729,7	-	-	-
0,034	1729,8	-	-	1730,1
0,057	1730,0	1729,9	1730,2	1730,4
0,121	-	1730,4	-	-
0,190	1730,6	1731,2	1731,2	1732,1
0,268	-	1731,8	-	-
0,354	1731,9	-	1732,7	1733,7
0,687	1734,8	-	-	-
1,000	1735,0	1735,0	1735,0	1735,0

La PCL es un polímero semicristalino (137) ($T_m=63^\circ\text{C}$; $T_g=-71^\circ\text{C}$) que presenta dos bandas C=O de absorción (7), una a 1724 cm⁻¹ que corresponde a las regiones cristalinas y otra a 1735 cm⁻¹ debida a las regiones amorfas. Por ello, hemos registrado los espectros IR de estas mezclas a temperatura ambiente y a temperaturas superiores a la de fusión de la PCL.

Por debajo del 50% en peso de poliéster aproximadamente ($\chi_{PCL}=0,354$), las interacciones PVC-PCL sustituyen a las PCL-PCL, tanto en la fase ordenada como en la amorfa; en los espectros de la región $\nu(C=O)$ de la PCL se observa una única banda (la de 1735 cm⁻¹) que se desplaza a menores frecuencias a medida que aumenta la concentración de PVC (Fig. 2a). Cuando la mezcla es muy rica en poliéster, el PVC sólo interacciona con las

regiones desordenadas de la PCL, por lo que en el espectro de la región carbonílica se observan las dos bandas C=O de la PCL (1735 cm^{-1} y 1724 cm^{-1}), desplazándose a menores frecuencias la que corresponde a los grupos C=O en la fase amorfa. En los espectros registrados a 70°C (Tabla 7 y Fig. 2b) no aparece la banda a 1724 cm^{-1} y se observa, al igual que en las mezclas a temperatura ambiente, el desplazamiento gradual a menores frecuencias de la banda a 1735 cm^{-1} al aumentar la concentración de PVC.

Es sabido que el desplazamiento observado hacia menores frecuencias de las bandas del grupo carbonilo del poliéster es una medida de la proporción con que la interacción PVC-poliéster va sustituyendo a las interacciones PVC-PVC y sobre todo poliéster-poliéster. Por lo tanto, la existencia de la interacción entre estos dos polímeros queda probada. Ahora bien, el hecho, ya apuntado, de que el desplazamiento observable vaya desapareciendo a partir de proporciones de poliéster relativamente pequeñas (obsérvese en la Tabla 6 cómo entre el 0,05 y el 0,19 molar de poliéster la banda empieza a alejarse del mínimo alcanzado, que se mantiene entre el 0,005 y el 0,057 aproximadamente) indica la presencia de poliéster sin intervenir en la interacción. Esto nos lleva a concluir que las partes del PVC susceptibles de interactuar son limitadas en número. En otras palabras, la interacción tendría lugar de forma discriminada en el PVC. Naturalmente de los resultados de la Tabla 6 y figura 2 no puede proponerse ni siquiera de forma estimativa cuáles son las partes de PVC comprometidas en la interacción con el poliéster.

Un primer indicio aclaratorio de este problema, objetivo de nuestro estudio, son los resultados obtenidos con mezclas de PCL con PVC de distinta tacticidad donde se observan dos efectos: 1) para una misma composición, es mayor el desplazamiento de la banda C=O de la PCL en mezclas con el polímero más isotáctico (Fig. 14) y 2) la distribución de la PCL en zonas ordenadas (cristalinas) y amorfas depende, a partir de una determinada composición, de la tacticidad del PVC empleado en la mezcla, como se ve en el distinto desarrollo de la banda a 1728 cm^{-1} en los espectros de la figura 3.

Es, en efecto, altamente significativo, el hecho de que la interacción PVC-PCL en el caso del polímero más isotáctico llega a sustituir la interacción PCL-PCL más estable (banda 1728 cm^{-1}) a proporciones de PCL de fracción molar 0,354, contrariamente a lo que sucede con el polímero más sindiotáctico. Teniendo en cuenta que los polímeros PVC-C y PVC-G son respectivamente ligeramente isotáctico y claramente sindiotáctico (Tabla 3, apartado 4.1.2), los resultados de la figura 3 y de la tabla 7 permiten concluir que la interacción PVC-PCL tiene lugar de forma preferente por partes isotácticas del PVC. En la mezcla preparada con el PVC más isotáctico la PCL no es capaz de ordenarse, y son preferentes las interacciones PVC-PCL, mientras que en la mezcla con el PVC más sindiotáctico una parte de la PCL se ordena y no participa en la mezcla.

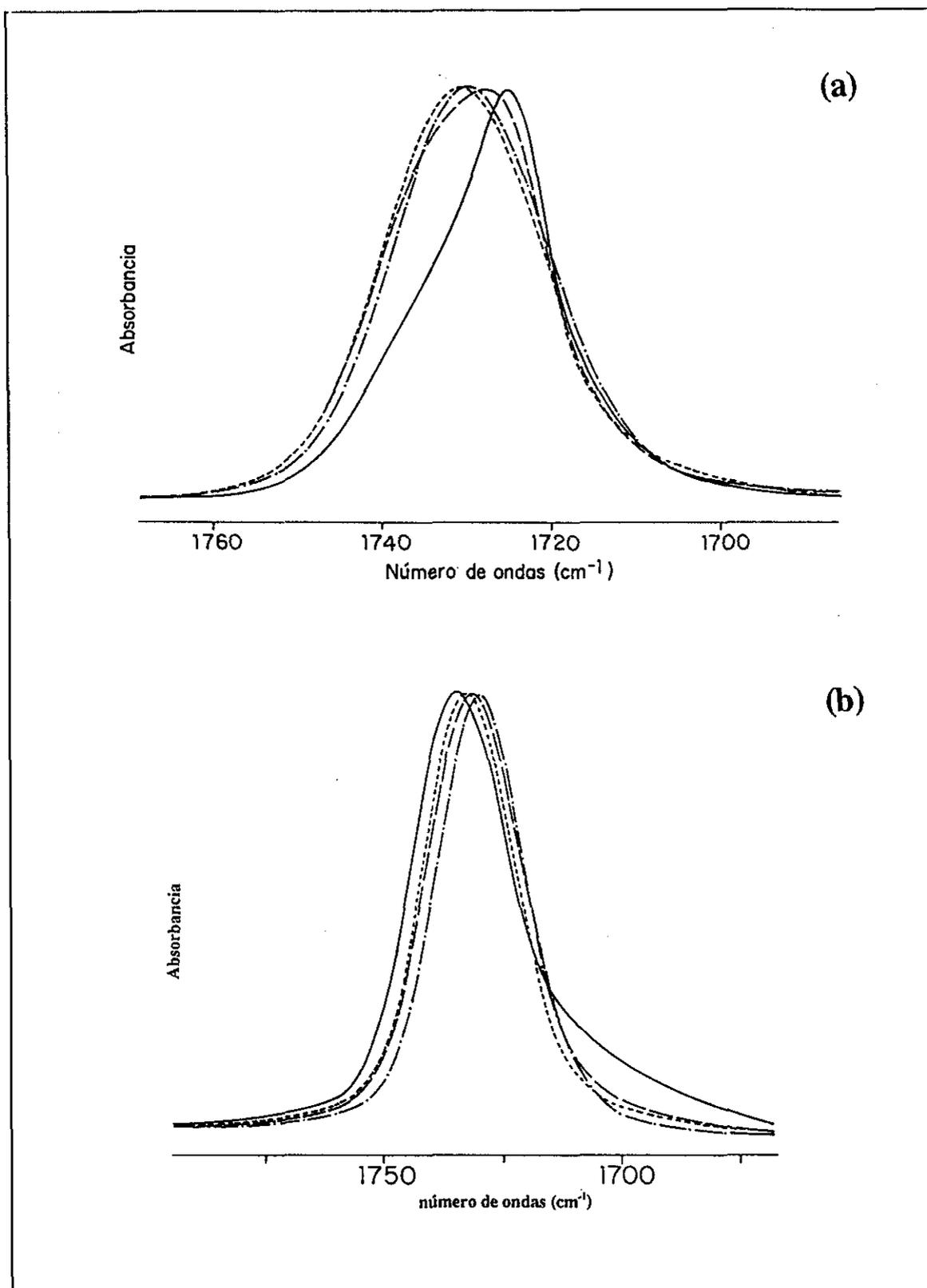


Figura 2: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la PCL en mezclas con PVC-C (a) a T ambiente, con fracción molar de PCL 0,057 (---), 0,190 (-·-), 0,354 (— —), 0,687 (——) y (b) a 70°C, con fracción molar de PCL 0,005 (-·-), 0,190 (— —), 0,354 (---) y 1 (——).

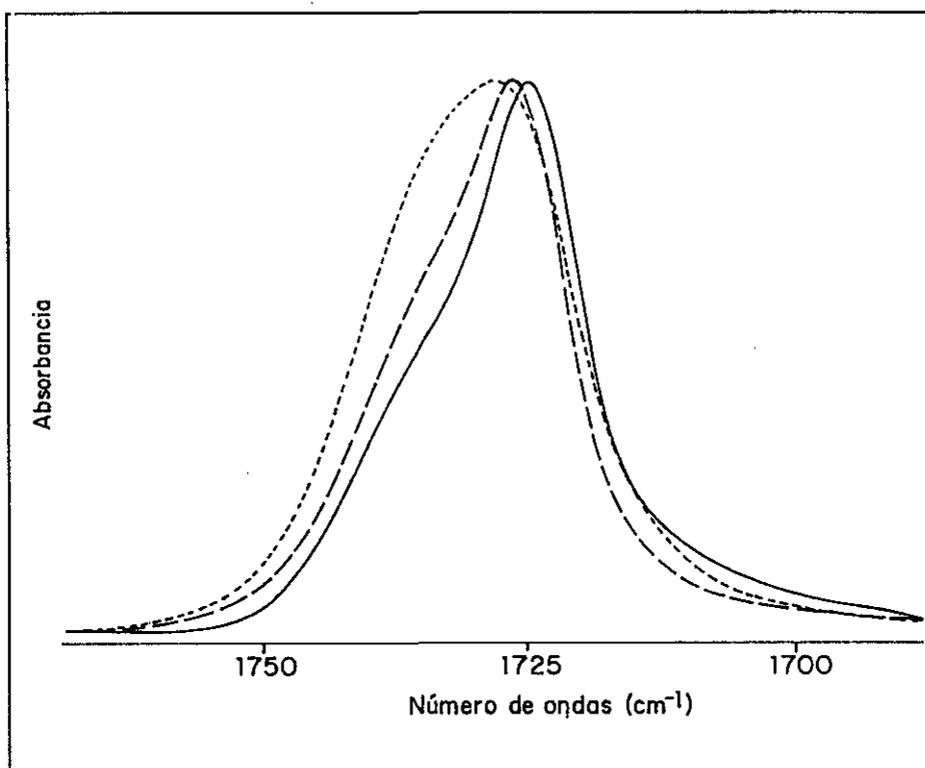


Figura 3: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la PCL pura (—) y de la mezcla con PVC-C (----) y con PVC-G (— · —). $\chi_{\text{PCL}}=0,354$

Tabla 7: Frecuencia (cm^{-1}) de la banda de absorción $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la PCL en mezclas con PVC de distinta tacticidad a $T=70^{\circ}\text{C}$.

χ_{PCL}	$\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{PCL/PVC-C})}$	$\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{PCL/PVC-G})}$
0,006	1729,7	-
0,017	1729,6	-
0,034	1729,8	-
0,057	1730,1	1730,7
0,120	-	1731,3
0,190	1731,5	1731,9
0,354	1732,4	1733,7
0,687	1733,7	-
1,000	1735,0	1735,0

2) *Sistema PVC/Poliadipato de etilenglicol*: El PEA es, como la PCL, un polímero semicristalino (137) ($T_m=53^\circ\text{C}$; $T_g=-50^\circ\text{C}$), por tanto los espectros se han registrado a temperatura ambiente y por encima del punto de fusión del PEA. Se han preparado mezclas de PEA con PVC-C, PVC-E y PVC-G. Las tablas y los espectros figuran en el Apéndice I. Se aprecian desplazamientos hacia menores frecuencias de la banda de absorción $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PEA (Fig. 4, Fig. 13) y variaciones acusadas de la anchura y forma de la banda en los espectros a temperatura ambiente (Fig. 4, Fig. 15). Además, se observa que para una misma composición, el desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ es algo superior en las mezclas con PVC-C que con PVC-E, y este a su vez mayor que en las mezclas con PVC-G (como ocurre en las mezclas con PCL (Fig. 4 del Apéndice I)), es decir, el desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ aumenta con el mayor contenido en isotacticidad, o lo que es lo mismo, en estructuras mmr. A 65°C , los espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ muestran ligeras variaciones de anchura y pequeños desplazamientos (Fig. 4, Apéndice I).

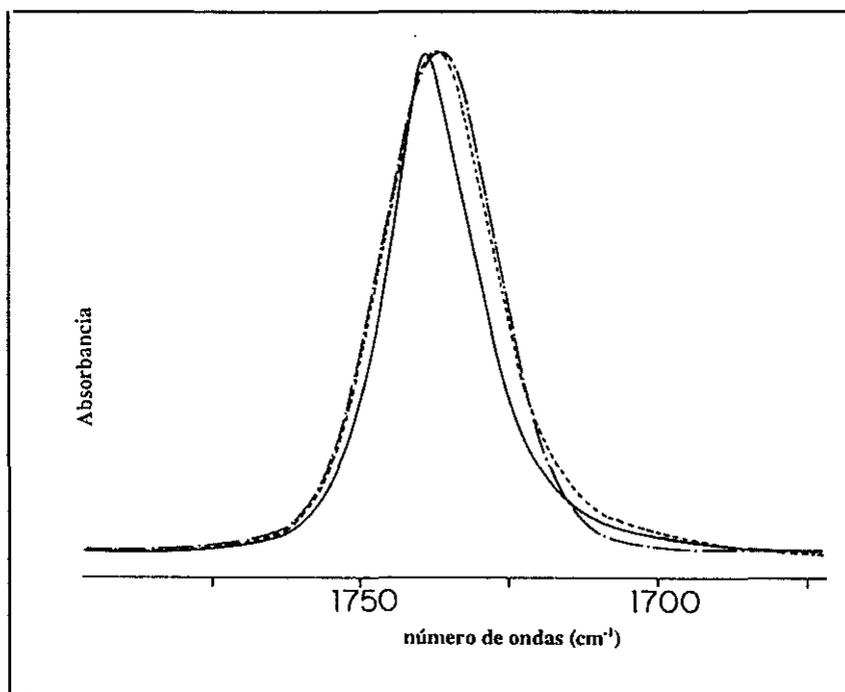


Figura 4: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PEA puro (—) y de sus mezclas con PVC-C registrados a temperatura ambiente. Fracción molar de PEA 0,267 (---) y 0,390 (-.-)

Aunque la mezcla de PVC y PEA no forma una única fase (138,142) se observa que la T_g del PVC en la mezcla disminuye ligeramente y se ensancha, lo que generalmente se atribuye a fluctuaciones de concentración (137). Como se ve en el espectro DMTA de la figura 5, puede apreciarse un ligero desplazamiento hacia temperaturas menores de la transición vítrea del PVC en mezclas con PEA. Más notoria y significativa es la disminución

de la intensidad de la relajación β y su desplazamiento hacia temperaturas más bajas con respecto a la del polímero. Este hecho, y su significado, es analizado en el apartado 3.5, donde puede verse su relación con interacciones locales por estructuras isotácticas. A tenor de lo dicho para la PCL los resultados presentados en la figura 4 y en el Apéndice I sugieren la existencia de interacciones específicas entre el PEA y determinadas estructuras isotácticas del PVC, si bien la intensidad de aquellas es más reducida lo que, junto con los espectros IR de estas mezclas, permite suponer la existencia de interacciones entre estos dos polímeros, al menos a un nivel local.

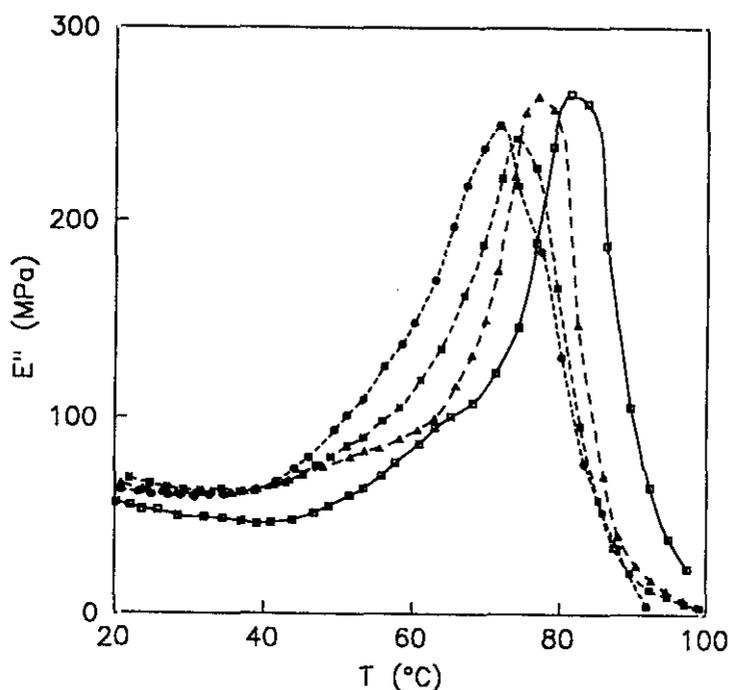


Figura 5: Módulo de pérdida E'' ($f=3\text{Hz}$) de PVC-C puro (\blacktriangle) y sus mezclas con PAr (\square), PEA (\blacksquare) y PCL (\circ). ($\chi_{\text{PCL}}=0,017$, $\chi_{\text{PEA}}=\chi_{\text{PAr}}=0,019$).

3) *Sistema PVC/Poliarilato:* La interpretación de los termogramas de estas mezclas no es sencilla. Aparecen dos Tg (Fig. 5, Apéndice I), aunque para algunas proporciones (10% peso de PAr) no se aprecia la Tg del PAr y sin embargo, se observa una transición muy ancha entre las Tg de los componentes de la mezcla. Esto puede indicar que aunque existen dos fases bien definidas, se da una cierta migración molecular a una zona interfacial de composición variable, difícil de detectar por medidas calorimétricas debido a la anchura de la transición (140). Por otra parte, en el espectro DMTA de la figura 5 se observa un aumento ligero de la temperatura de transición vítrea del PVC en la mezcla con PAr de fracción molar 0,019. Este hecho, junto con el ligero ensanchamiento de la banda del carbonilo (Fig. 15 y Tabla 4 del Apéndice I) sugiere la existencia de puntos de interacción PAr-PVC, probablemente en la interfase. El comportamiento de la mezcla en la degradación

térmica (capítulo 3.3) apoya esta interpretación.

B. Mezclas PVC/aditivos

1) *Sistema PVC/Estearato de Butilo*: El estearato de butilo es un lubricante interno del PVC (134,135). Su compatibilidad con el PVC es limitada. La T_g del PVC disminuye ligeramente a medida que aumenta la concentración de StBu, pero sólo hasta una concentración ligeramente inferior a $\chi_{\text{StBu}}=0,02$, a partir de la cual la T_g se estabiliza y no sigue disminuyendo (Fig. 8 y Tabla 9).

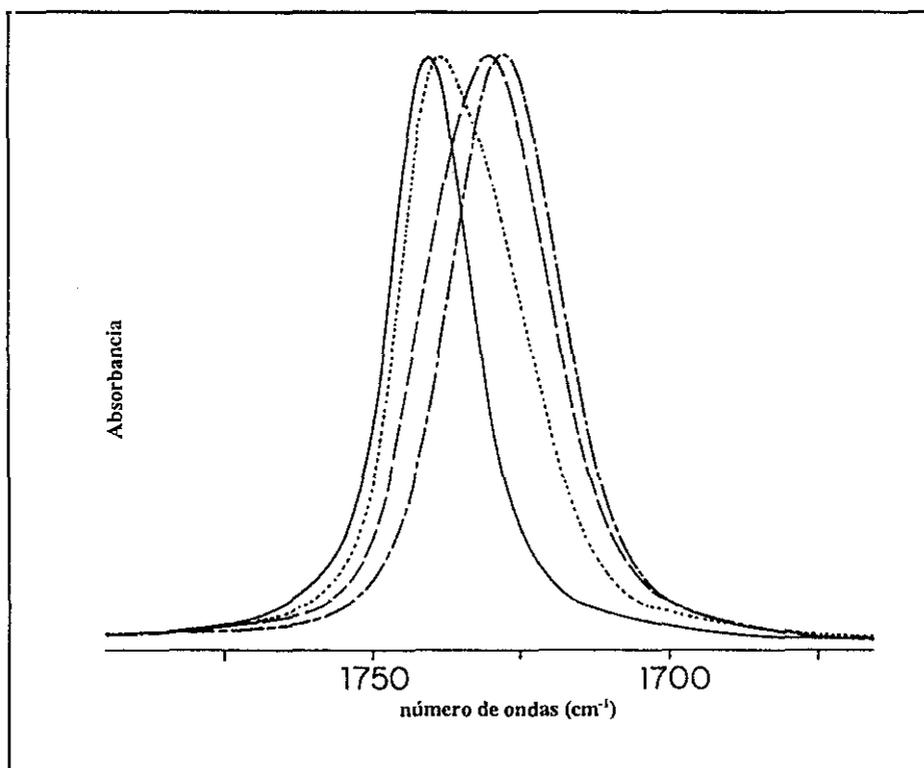


Figura 6: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del StBu puro (—) y de sus mezclas con PVC-C, con fracción molar de estearato 0,090 (---), 0,031 (— —) y 0,01 (-·-).

Los espectros del estearato puro y sus mezclas con el PVC son muy interesantes. Como se ve en la figura 6 este aditivo tiene una banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ algo asimétrica centrada a 1740 cm^{-1} . En las mezclas PVC/StBu muy ricas en PVC ($\chi_{\text{StBu}} \leq 0,014$) aparece una única banda a 1728 cm^{-1} ; en las mezclas con fracción molar de StBu superior a 0,014 comienza a apreciarse la asimetría de la banda $\text{C}=\text{O}$, además de un desplazamiento hacia mayores frecuencias. Cuando la fracción molar de estearato es aproximadamente 0,09, la banda del carbonilo en la mezcla es prácticamente igual a la del estearato puro.

Si calentamos las muestras a 70°C, parte del estearato que estaba homogéneamente mezclado con el PVC migra a la superficie y aparece en forma de gotitas. Los espectros muestran cómo, tras el calentamiento, la concentración de estearato que interacciona con el PVC ha disminuido apreciablemente (Fig. 7 y Tabla 8) en todas las mezclas excepto en las que corresponden a una fracción molar de estearato de butilo menor de 0,014.

Tabla 8: Posición de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del StBu en mezclas con PVC-C.

X_{StBu}	T=25°C	T=70°C
	$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm ⁻¹)	$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm ⁻¹)
0,010	1728,0	1728,0
0,014	1728,3	-
0,020	-	1730,5
0,031	1730,1	1737,7
0,044	-	1738,8
0,058	1735,8	1738,9
0,090	1738,7	1739,6
0,155	1739,7	1739,9
1,000	1740,0	1740,0

Hasta una fracción molar de 0,014, todo el StBu es capaz de interactuar con el PVC. A medida que la concentración de StBu aumenta, una proporción progresivamente mayor del mismo no interactúa con el PVC, lo que se refleja en el paulatino desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ hacia frecuencias más próximas a la del StBu puro. Cuando la mezcla se calienta, una parte del estearato de butilo que estaba interactuando, deja de hacerlo.

El aspecto más sobresaliente de estos resultados es la evidencia de una interacción entre el estearato de butilo y el PVC de especiales características en cuanto a su especificidad y a la frecuencia con que ocurre en el polímero. El efecto de la concentración de polímero en la mezcla sobre el desplazamiento de la banda del carbonilo hacia frecuencias más bajas, demuestra que las partes del polímero comprometidas en la interacción son muy limitadas. La explicación podría estar en una mayor especificidad de la interacción PVC-StBu en comparación con otros ésteres o poliésteres que, aunque interactúan de forma preferente

con determinadas estructuras isotácticas (véase lo dicho para la PCL por ejemplo), experimentan alguna interacción con las restantes estructuras del polímero. Como puede verse a lo largo de este capítulo, el comportamiento de los diferentes ésteres estudiados, incluidos los poliésteres, no difiere más que en el grado en que su capacidad de interacción se extiende a otras estructuras además de una fracción específica de estructuras isotácticas. La preferencia por estas puede considerarse como característica general en todos los casos.

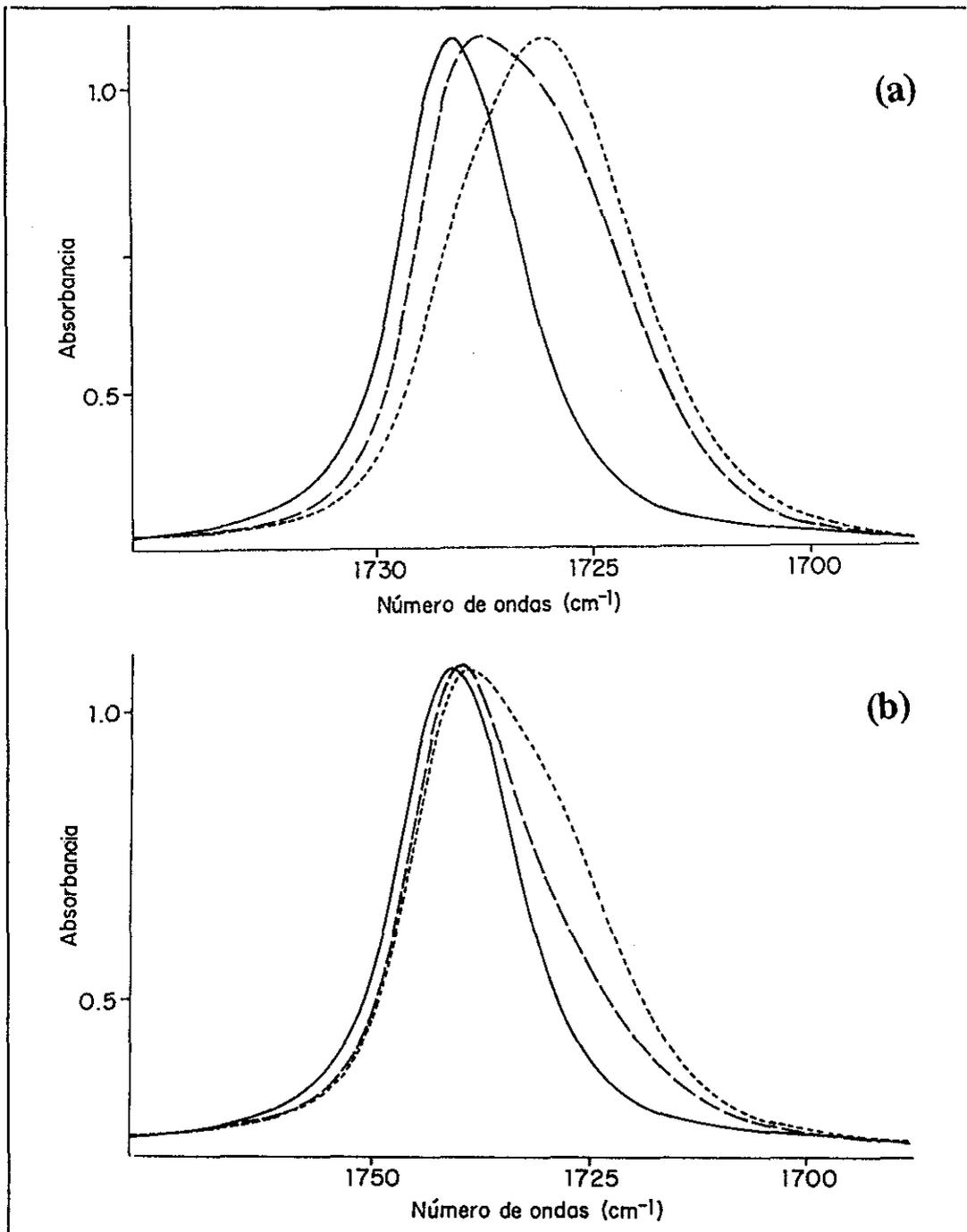


Figura 7: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del estearato de butilo en mezclas con PVC a T ambiente (----) y a 70°C (— —). (—) StBu puro, (a) $\chi_{\text{StBu}}=0,031$, (b) $\chi_{\text{StBu}}=0,090$.

2) *Sistema PVC/ácido esteárico*: El ácido esteárico es un lubricante del PVC, que forma mezclas de compatibilidad muy limitada (134,135). De hecho, en las calorimetrías de las mezclas muy ricas en PVC ($\chi \approx 0,01$ de ácido esteárico) se observa una pequeña disminución de la Tg del PVC ($\approx 7^\circ\text{C}$) (sensiblemente menor que para el StBu), y que se mantiene para concentraciones mayores (Tabla 9 y Fig. 8).

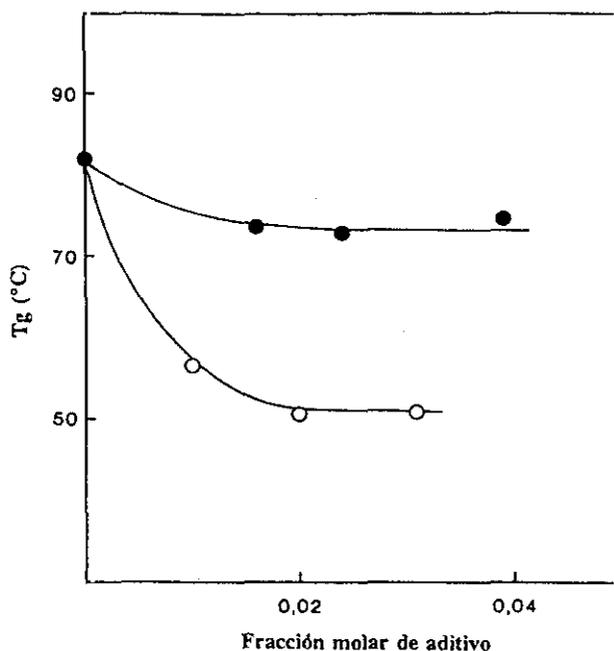


Figura 8: Tg (Onset) de mezclas de PVC-C con BuSt (○) y con HSt (●).

En los espectros de la mezcla PVC-C/HSt que aparecen en la figura 3 del Apéndice I, puede verse cómo los cambios en la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del ácido esteárico con la composición de la mezcla son mínimos.

Tabla 9: Temperatura de transición vítrea (onset) de mezclas de PVC-C con StBu y HSt.

χ_{StBu}	Tg (°C)	χ_{HSt}	Tg (°C)
0,000	82,0	0,000	82,0
0,010	56,5	0,016	73,8
0,020	50,4	0,024	73,0
0,031	50,7	0,039	74,8

3) *Sistema PVC/Ftalato de 2-etil hexilo*: Se trata de un sistema miscible en todas las proporciones, cuya transición vítrea ha sido muy estudiada ya que el ftalato de 2-etil hexilo (DOP) es uno de los plastificantes del PVC más ampliamente utilizados. La mezcla muestra una única Tg en todas las proporciones (139), aunque su dependencia con la composición es inusual.

Este comportamiento anómalo es consecuencia de la existencia de dos zonas de transición vítrea bastante próximas, en lugar de una sola. Algunos autores atribuyen las dos Tg a la existencia de dos fases vítreas en la mezclas PVC/DOP (139, 143), como consecuencia del distinto grado de plastificación de las regiones sindio y atácticas. Esto no sólo ocurre con el DOP sino también con otros plastificantes (139,143). Según algunos autores (143) al plastificar muy ligeramente el PVC (con proporciones muy por debajo de las habituales en las formulaciones comerciales) se forma una mezcla perfectamente compatible, como denota la anchura de la transición que ocurre a menor temperatura, muy similar a la del PVC puro. La temperatura a la que aparece la otra transición no disminuye hasta que no se alcanza una cierta (pequeña) proporción de aditivo. Al aumentar la concentración de plastificante, la transición vítrea de la mezcla se ensancha mucho, lo que se interpreta como una pérdida de homogeneidad en las mezclas más ricas en aditivo. En resumen, de los datos bibliográficos se deduce un grado de compatibilidad PVC-DOP elevado, aunque pese a la abundante fenomenología aportada con respecto a las transiciones, las interacciones PVC-DOP no han podido explicarse en cuanto a la naturaleza química de las partes comprometidas en la interacción.

Se han preparado mezclas de DOP y de PVC-C y PVC-G. En los espectros IR se observa que la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del DOP se desplaza a menores frecuencias (Figura 9, Fig. 14) a medida que aumenta la concentración de PVC en la mezcla y de manera distinta según el tipo de PVC (Fig. 15). La evolución con la composición de este desplazamiento es similar en su forma a la del estearato de butilo, aunque en el caso del DOP se observa desplazamiento en las mezclas más ricas en aditivo y la dependencia con la composición es menos acusada. Esto indica claramente que la frecuencia de interacciones a lo largo de la cadena de polímero es considerablemente mayor en el caso del DOP, aunque la naturaleza de las estructuras de PVC que interaccionan no pueda explicarse por ahora.

Es muy significativo el hecho de que, como muestra la figura 14, la frecuencia de interacciones PVC-DOP (desplazamiento de la banda del grupo carbonilo) aumenta con el contenido en isotacticidad del polímero. Este aspecto, general a todos los aditivos y polímeros de las muestras estudiadas, es crucial para explicar la naturaleza de las interacciones y su relación con la estructura molecular, como se verá más adelante en este capítulo.

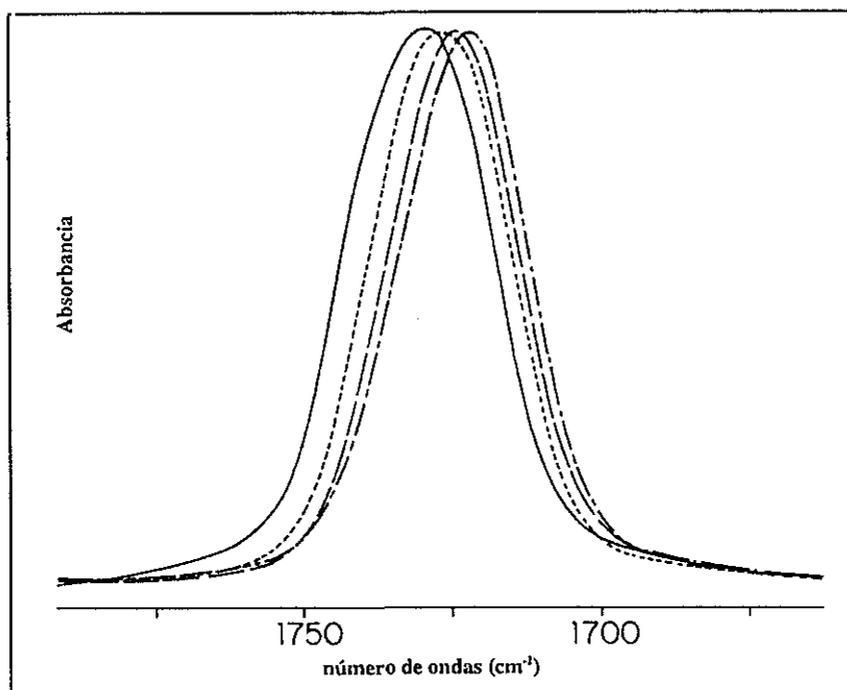


Figura 9: Espectros IR de la la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del DOP puro (—) y de sus mezclas con PVC-C, con fracción molar de DOP 0,193 (---), 0,079 (— —) y 0,008 (-·-·).

C. Mezclas PVC/disolventes

1) *Sistema PVC/Ciclohexanona:* La ciclohexanona es un buen disolvente del PVC. Su banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ (Fig. 10) es muy ancha, y al hacer la segunda derivada del espectro se comprueba que en realidad está compuesta por tres absorciones. Coleman III et al. (144) registran espectros de cetonas cíclicas en matrices de argon y encuentran que las cetonas cíclicas más rígidas muestran bandas $\nu(\text{C}=\text{O})$ simples, mientras que al aumentar la flexibilidad de la cetona aumenta también el número de absorciones $\nu(\text{C}=\text{O})$. En la región $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la CH aparecen tres bandas de absorción que se atribuyen a isómeros conformacionales.

Como puede verse en la figura 10, al empobrecerse la mezcla en CH, la banda $\text{C}=\text{O}$ de este disolvente se estrecha debido a la desaparición de todas sus componentes menos una, y se desplaza hacia menores frecuencias. Al ir aumentando la concentración de PVC en la mezcla las interacciones intermoleculares que se dan entre las moléculas de ciclohexanona van desapareciendo en favor de las nuevas interacciones CH/PVC.

Si se representa la posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ en función de la concentración se obtiene, a diferencia de lo que ocurre con los poliésteres y los aditivos, una línea recta (Fig. 13), cuyo significado se discutirá más adelante.

Tabla 10: Anchura ($\Delta\nu_{1/2}$, cm^{-1}) y posición ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}) de $\nu(\text{C=O})$ de la CH en mezclas con PVC-C.

X_{CH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\Delta\nu_{1/2}$	X_{CH}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\Delta\nu_{1/2}$
0,010	1706,7	-	0,185	1707,6	19,7
0,015	1706,4	-	0,205	1708,0	20,1
0,033	1706,4	-	0,210	1707,5	20,2
0,065	1706,8	19,9	0,260	1708,2	20,1
0,085	1706,9	19,5	0,300	1708,2	21,9
0,140	1707,3	20,2	disol.	1713,4	-
0,175	1707,4	19,7	1,000	1715,0	25,8

Como en las otras mezclas, el desplazamiento de la posición de la banda $\nu(\text{C=O})$ de la CH con la composición (Fig. 14) depende del tipo del PVC que intervenga en la mezcla.

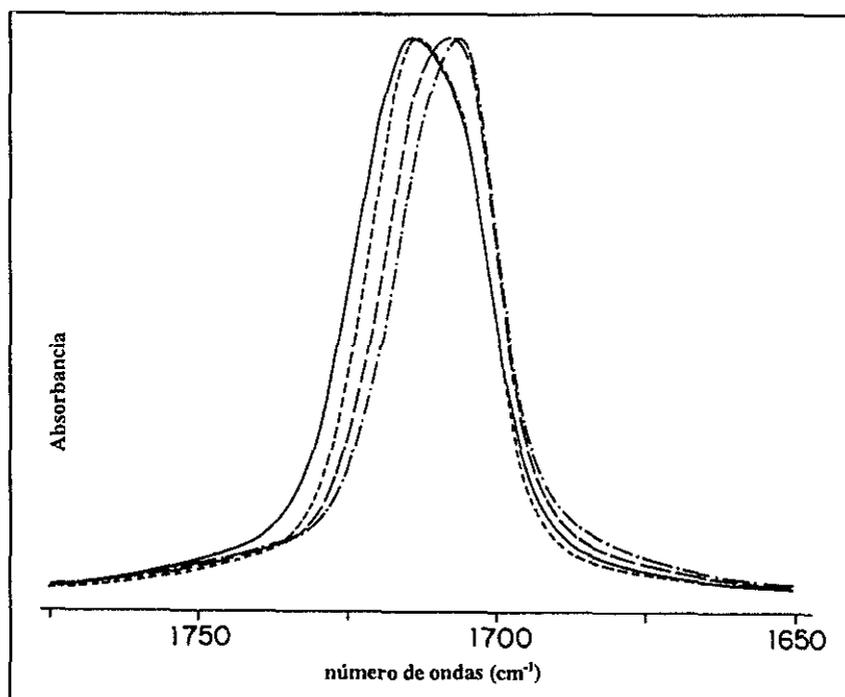


Figura 10: Región $\nu(\text{C=O})$ de la ciclohexanona pura (—) y de sus mezclas con PVC-C, con fracción molar de CH $\geq 0,9$ (---), 0,30 (— —) y 0,065 (· · ·).

2) *Sistema PVC/Metilpirrolidona*: La metilpirrolidona es un disolvente de carácter básico aprótico, capaz de establecer interacciones intermoleculares de gran fortaleza consigo misma. De ahí que el efecto más evidente de su mezcla con PVC sea un estrechamiento de la banda de tensión de la función carbonilo, que va acompañado de un desplazamiento a menores frecuencias al aumentar la concentración de PVC en la mezcla (Figs. 11 y 15). Como en el caso de la ciclohexanona, la variación con la composición de la frecuencia de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de este disolvente es lineal, si bien la pendiente de la recta es menor que en el caso de la ciclohexanona (Fig. 13).

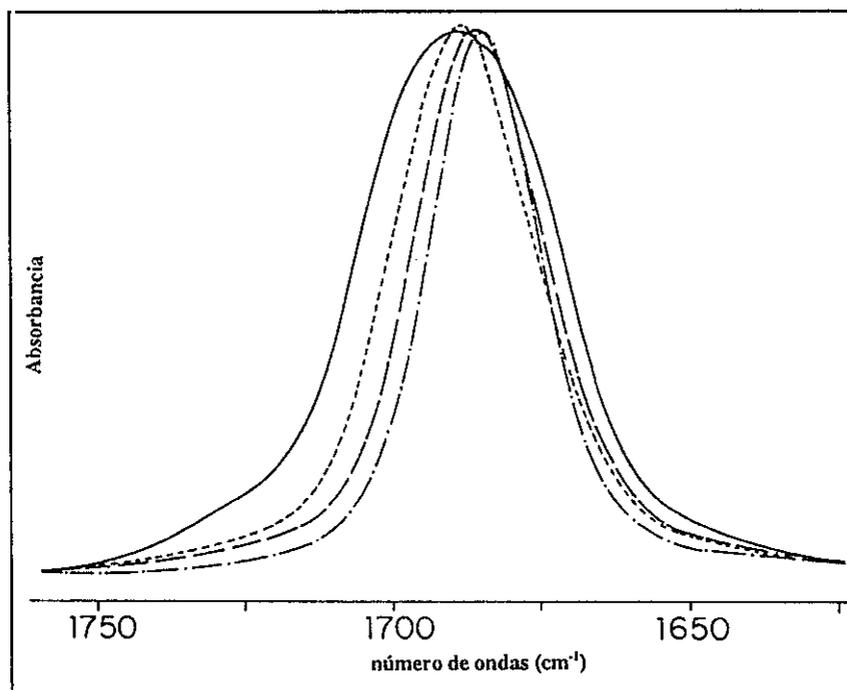


Figura 11: Espectros IR de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la metilpirrolidona pura (—) y de sus mezclas con PVC-C, con fracción molar de disolvente $\geq 0,90$ (---), 0,163 (— —) y 0,015 (-·-).

3) *Sistema PVC/metiletilcetona*: En la siguiente figura (Fig. 12) se muestran los espectros IR de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de este disolvente puro y de sus mezclas con PVC-C. De nuevo, la variación con la composición de la mezcla de la posición de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del disolvente es lineal. En general, el comportamiento de estas mezclas es muy parecido al que muestran las de PVC con ciclohexanona, como se verá más adelante en este capítulo (Figs. 12 y 19).

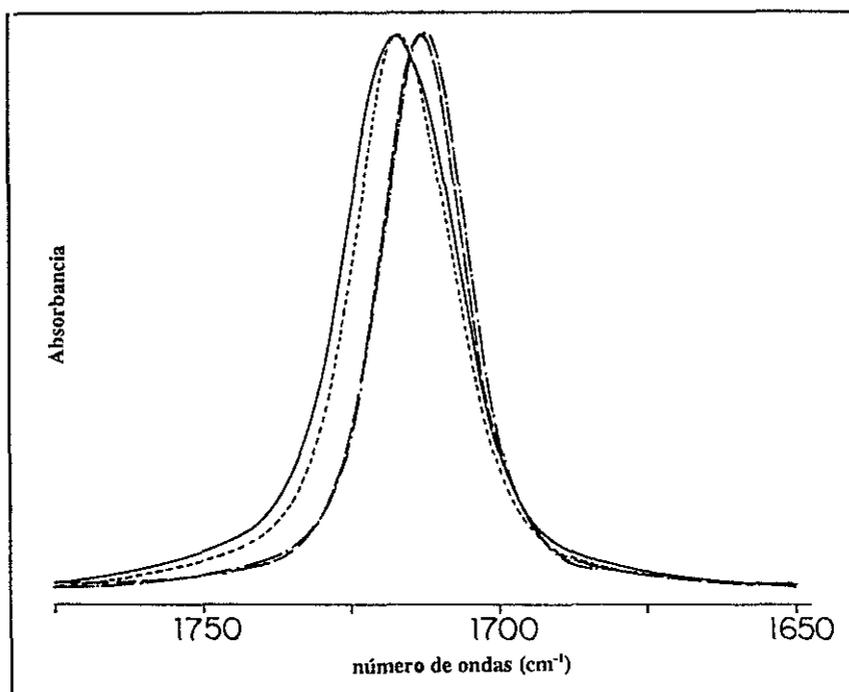


Figura 12: Espectros IR de la región C=O de la metiletilcetona pura (—) y de sus mezclas con PVC-C, con fracción molar de MEK $\geq 0,90$ (---), 0,074 (— —), 0,005 (-·-).

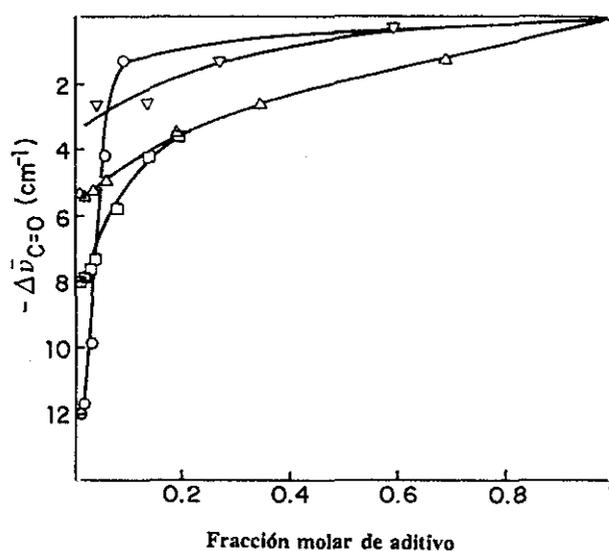


Figura 13a: Evolución con la composición de la frecuencia de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de las mezclas de PVC-C con PEA (∇), PCL (Δ), BuSt (\circ) y DOP (\square)

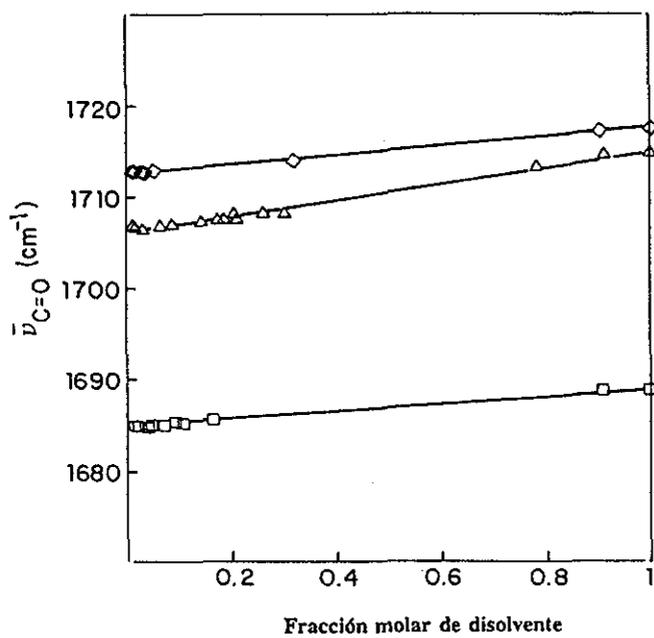


Figura 13b: Evolución con la composición de la frecuencia de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de las mezclas de PVC-C con CH (Δ), MP (\square) y MEK (\diamond).

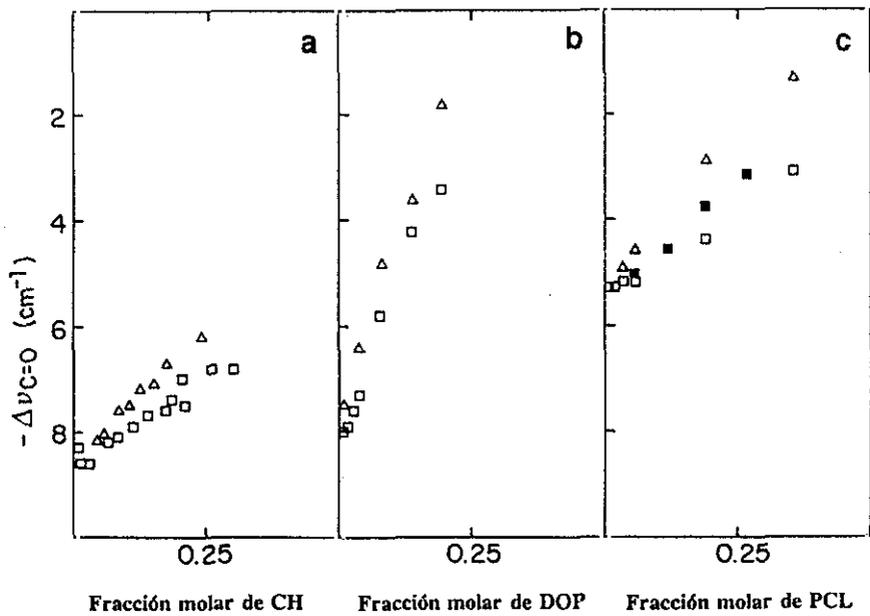
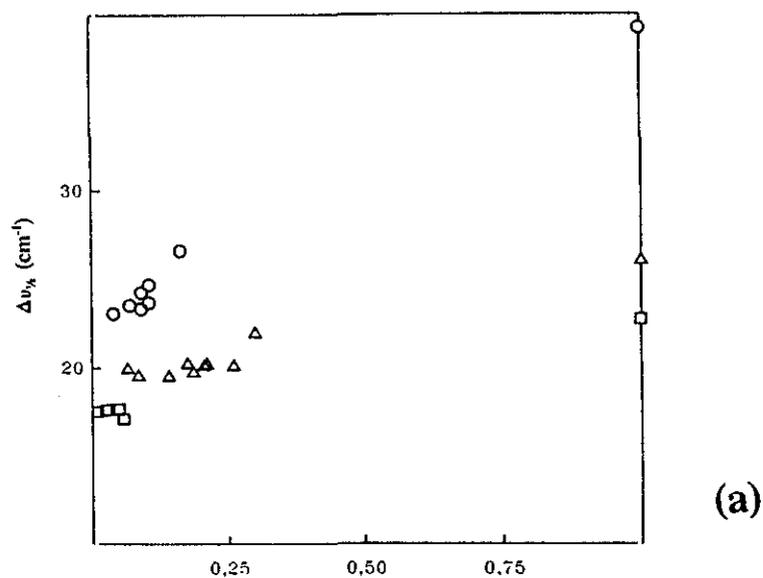
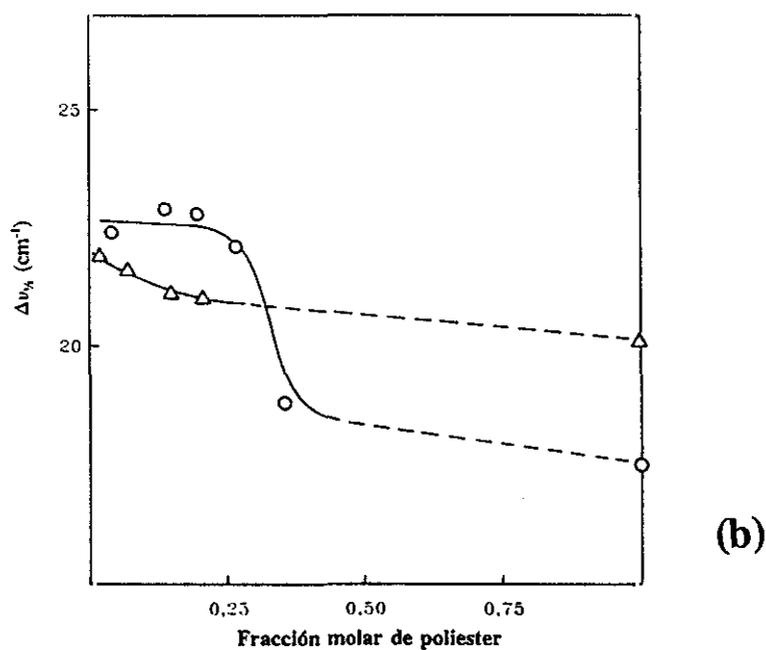


Figura 14: Frecuencia de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de (a) CH, (b) DOP y (c) PCL en función de la composición en mezclas con PVC-C (\square), PVC-G (Δ) y la muestra NA-2 (\blacksquare).



(a)



(b)

Figura 15: Anchura media de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ en mezclas con PVC-C de (a) CH (Δ), MP (\circ) y MEK (\square) y (b) PEA (\circ) y PAr (Δ).

Los resultados anteriores (Figs. 10-15) demuestran la capacidad de interacción de los disolventes estudiados con el PVC. En todos los casos se observa, en efecto, que la banda de tensión de la función $\text{C}=\text{O}$ de cada disolvente experimenta un desplazamiento hacia frecuencias menores, junto con un estrechamiento o cambio hacia mayor simetría. Estos

hechos constituyen la prueba experimental de la interacción polímero-disolvente. Sin embargo, no puede deducirse si la interacción ocurre de forma indiscriminada en el polímero, o bien si, como pretendemos demostrar y como sugieren los trabajos de nuestro laboratorio, ya mencionados (2,26,28), la interacción tiene lugar de forma específica o al menos favorable, por las configuraciones -mmr- terminales de secuencias isotácticas.

Como puede observarse en la figura 15 el estrechamiento de la banda de carbonilo de los diferentes disolventes es prácticamente lineal. Lógicamente la pendiente de las rectas dependerá del grado de asociación inicial entre las moléculas de disolvente, que, según la figura 15, es superior para el caso de la MP que para los disolventes MEK y CH. Dado que la MP posee un momento dipolar muy superior podría admitirse fácilmente la mayor frecuencia de interacciones dipolo-dipolo en este disolvente.

Por otra parte, el desplazamiento de la banda del carbonilo hacia frecuencias menores a medida que aumenta la proporción de polímero, es igualmente lineal para los tres disolventes (Fig. 13b). En este caso, la pendiente es mayor para los disolventes cetónicos que para la MP, lo que en principio indica que la interacción con el polímero es más favorable en aquellos.

Lo más sorprendente de este comportamiento es su diferencia con el observado con los ésteres (Figura 13a), donde, como hemos visto, tiene lugar un efecto de saturación de la interacción a concentraciones de aditivo relativamente bajas. Este efecto, dependiente del tipo de éster, no puede interpretarse sino admitiendo que la interacción tiene lugar por partes definidas del polímero. Lógicamente, una vez que éstas se han comprometido en el fenómeno de la interacción con el éster, al aumentar la concentración de éste, aumentará la contribución de la banda de la función carbonilo sin interaccionar y la banda observada se aproximará a la del éster tanto más fácilmente cuanto menor sea su interacción con las restantes partes del polímero.

Teniendo esto en cuenta, el comportamiento lineal en el caso de los disolventes parece indicar que, o bien se produce una liberación gradual de las partes del polímero más propicias a la interacción con el disolvente a medida que tiene lugar la disolución del polímero, o bien los disolventes, a diferencia de los ésteres son capaces de interaccionar, aunque con menor facilidad, con las restantes partes del polímero. Nuestra tesis es que ambos procesos ocurren, y que la proporción del uno con respecto al otro depende de la naturaleza del disolvente. En apoyo del primer proceso están los estudios ampliamente desarrollados en nuestro laboratorio sobre la naturaleza estereoespecífica de los mecanismos de la sustitución nucleófila del PVC (2,26,28). Básicamente se ha demostrado que en disolventes cetónicos (CH y MEK en particular) la reacción transcurre exclusivamente por las triadas isotácticas terminales de secuencias isotácticas hasta una determinada conversión (en torno al 7% aunque depende del grado de isotacticidad del polímero). Los estudios RMN de ^{13}C demuestran que

esta etapa comprende las estructuras mmr terminales de secuencias isotácticas de longitud igual o superior a la heptada. A partir de dicha conversión la reacción por las restantes estructuras mmr (asociadas a secuencias isotácticas cada vez más cortas) continua siendo preferente, pero simultáneamente reaccionan triadas heterotácticas, que son menos reactivas que las isotácticas. En el caso de los disolventes apróticos como la MP, la simultaneidad de ambos procesos tiene lugar desde el principio de la reacción. La razón de estos comportamientos es que los disolventes CH, MEK y en general cetónicos, interaccionan fuertemente con las estructuras mmr, haciendo posible el cambio $GTGTTT \rightleftharpoons GTTG\cdot TT$ entre sus dos conformaciones posibles. Este cambio asegura la presencia de la conformación altamente reactiva $GTTG\cdot$ en la disolución y explica la estereoespecificidad de la reacción (26). A la luz de estos resultados se puede concluir que la diferencia entre los disolventes cetónicos y los apróticos está en que los primeros interaccionan más específicamente con las estructuras isotácticas mmr que los segundos. Esto podría explicar satisfactoriamente la menor pendiente de la recta correspondiente a la MP en la figura 13b.

Por otra parte, el hecho de que en los dos tipos de disolvente se produzcan los dos procesos de sustitución aunque con grado de especificidad muy distinto, indica claramente que ambos disolventes son capaces de interaccionar también con las partes heterotácticas del polímero, lo que es evidente dada la solubilidad del polímero en los dos tipos de disolventes. Esta sería la diferencia con los ésteres (incapaces de vencer las interacciones polímero-polímero por las partes heterotácticas) y la razón del carácter lineal del comportamiento observado para los disolventes en contraposición a lo que ocurría con los ésteres (Figs. 12b y 13a).

Los dos procesos de interacción contemplados en nuestra hipótesis cuentan por lo tanto con soporte experimental inequívoco. Queda, no obstante, justificar la razón de la especial disposición de las estructuras mmr a interaccionar con la función carbonilo, y correlacionar la intensidad de esta interacción con la naturaleza del disolvente o de cualquier otro aditivo. Otro tanto puede decirse para la interacción, más general, con las partes heterotácticas del polímero.

En un intento de resolver el problema hemos recurrido al principio del carácter blando o duro de la acidez y basicidad, de acuerdo con la teoría conocida con la sigla HSAB (hard soft acid base theory) (146-148). Estos conceptos, de gran actualidad aunque poco utilizados en polímeros, establecen que las interacciones ácido-base en compuestos orgánicos son tanto más eficaces cuanto más semejantes en su carácter duro o blando son los compuestos interaccionantes. Las interacciones blando-blando o duro-duro son siempre las más probables y estables. Otro aspecto a considerar para nuestros fines es que en la denominación genérica ácido-base se incluyen las interacciones donador-aceptor y las interacciones ácido-base propiamente dichas. Como es bien sabido, estas interacciones tienden hacia el carácter covalente e iónico respectivamente. No es nuestro propósito desarrollar aquí los puntos

esenciales de estos conceptos, por otra parte ampliamente explicados en publicaciones especializadas de fisico-química orgánica (146,149). Señalaremos, no obstante que: i) las interacciones ácido duro-base dura implican poca perturbación de los orbitales moleculares o atómicos; su intensidad depende de las cargas o dipolos presentes en el ácido y la base interaccionantes, y su naturaleza es predominantemente electrostática, y ii) las interacciones entre especies de carácter blando implican preferentemente transferencias de carga entre el aceptor (ácido) y el donador (base) y, como consecuencia, tienen lugar importantes perturbaciones en los orbitales.

El principio HSAB permite clasificar a los disolventes CH y MEK como bases de carácter blando y a la MP como una base de carácter preferentemente duro. En el primer caso, los pares de electrones sin compartir del átomo de oxígeno en la función carbonilo son más propensos a la transferencia de carga que a la ionización parcial al no existir posibilidad de efectos electrómeros donadores, dada la ausencia de pares de electrones conjugados con el doble enlace C=O (26). Por el contrario, en el caso de la MP el par de electrones sin compartir del átomo de nitrógeno conjugado con el enlace doble del carbonilo, aumentan el carácter polar de éste como consecuencia de un efecto electrómero donador. El resultado es la aparición de carga parcial negativa en el átomo de oxígeno, haciendo a la función carbonilo más propensa a la interacción electrostática (basicidad dura). En concordancia con estas apreciaciones están los valores de la constante dieléctrica y del momento dipolar de los tres disolventes ($\epsilon=18,3$; 18,51 y 31,5 ; $\mu=2,9D$; 2,76D y 4,1D para los disolventes CH, MEK y MP respectivamente)

Por lo que respecta a los átomos de hidrógeno metilénicos de las estructuras isotácticas mmr y heterotácticas rrmr por las que tiene lugar la reacción de sustitución nucleofílica, se puede razonar mediante la simple observación con ayuda de modelos atómicos apropiados, su carácter ácido blando y duro respectivamente. En efecto, los dipolos C-Cl en diadas iso están orientados de forma más antiparalela que en diadas sindio con respecto al plano de la cadena (los átomos de Cl están más distantes en la triada iso), por consiguiente el dipolo resultante es considerablemente superior en la diada sindio. Por otra parte los dos hidrógenos metilénicos en una diada sindio tienen un átomo de cloro en posición trans, mientras que en el caso de la diada iso esta condición se cumple solamente con uno de los dos hidrógenos. Por lo tanto, los hidrógenos metilénicos ofrecen mayor capacidad de interacción electrostática en la diada sindio.

En consonancia con las anteriores apreciaciones las medidas y cálculos del momento dipolar de las conformaciones TTTT, GTTT y GTGT (o GTTG) sindio, hetero e isotáctica respectivamente, efectuadas con compuestos modelo del PVC (2-4-6-tricloroheptano) han dado valores de 4,1 D, 2,21 D y 2,2 D respectivamente (164).

Finalmente, hay que señalar que la posición de los átomos de hidrógeno metilénicos

en las estructuras sindiotácticas favorece la formación del complejo lineal entre los dipolos C-H y C=O ($C=O \cdots H-C$) lo que a su vez aumenta la contribución electrostática respecto de la covalente o de transferencia de carga. Por el contrario, en el caso de las triadas iso GTGT o GTTG⁻ la posición de los hidrógenos metilénicos, considerablemente menos accesibles, favorece la aproximación del carbonilo según la dirección de uno de sus pares de electrones libres, dando lugar al complejo de forma angular con el hidrógeno. La contribución de la transferencia de carga en detrimento de la interacción electrostática se ve así incrementada (145).

Dado que los hidrógenos metilénicos están más impedidos estéricamente en el caso de la conformación GTGT que en la GTTG⁻ se puede admitir que el fenómeno anterior es más favorable cuando la triada isotáctica adopta la última conformación, cuya probabilidad de formación durante el proceso de polimerización es muy baja.

Cuanto queda dicho en base a la teoría HSAB permite apoyar nuestras hipótesis sobre la naturaleza de la interacción polímero-disolvente, fundadas en las conclusiones de la sustitución nucleófila. Se puede admitir como razonablemente cierto que las estructuras mmm terminales de secuencias isotácticas son más propensas a la interacción por transferencia de carga que las estructuras rmm terminales de secuencias sindiotácticas. Por lo tanto, el equilibrio entre las componentes covalente y electrostática de la interacción con un disolvente de carácter básico blando (CH, MEK, etc.) se desplazará hacia la interacción covalente en el caso de las estructuras mmm, favoreciendo la formación de un complejo de estas con dichos disolventes. Por el contrario, con disolventes que tienden a ser de carácter básico duro (MP, etc.) la interacción con las estructuras mmm será tanto menos favorable cuanto mayor sea el carácter básico duro del disolvente. De la misma manera, se puede argumentar que la tendencia de la estructura rmm hacia una acidez de carácter más duro debe favorecer su interacción con disolventes básicos con tendencia al carácter duro, en detrimento de la interacción con disolventes de carácter básico blando. Es de esperar, por lo tanto, que la MP y similares interaccionen más fácilmente con dicha estructura que disolventes como CH o MEK.

Estas propiedades derivadas de la teoría HSAB se corresponden con el comportamiento indicado de los disolventes en las reacciones de sustitución. Su naturaleza (basicidad blanda o dura) determina la proporción relativa en que tiene lugar el proceso por estructuras mmm o rmm (26). Como se verá más adelante, estas conclusiones concuerdan con los resultados experimentales, muy especialmente con los estudios FTIR.

Estudio de las bandas IR $\nu(\text{C-Cl})$ del PVC en mezclas con disolventes y aditivos

El efecto de la interacción entre los componentes de la mezclas de PVC y compuestos carbonílicos es muy evidente sobre la banda de tensión $\nu(\text{C=O})$ del compuesto carbonílico, sin embargo no es fácil determinar cambios equivalentes en las bandas del espectro correspondientes al PVC. En las figuras 16-18 se muestra la banda de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ del PVC en mezclas con CH (con PVC-C y PVC-G), MEK y MP.

En el apartado anterior se ha podido relacionar esta interacción con la microestructura del polímero y de una forma especial con las configuraciones mmr y rrmr terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente. Estas configuraciones y sus correspondientes conformaciones locales son responsables de una serie de bandas específicas en la región $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ del IR, que corresponden a la vibración de tensión del enlace C-Cl. Básicamente la posición de estas bandas depende de los átomos que estén en posición trans con respecto al átomo de cloro. Siguiendo la terminología usual para el PVC (150) denominamos S_{HH} a la vibración de tensión del enlace C-Cl que tiene dos átomos de hidrógeno en posición trans con respecto a los enlaces C-C adyacentes a este enlace C-Cl. Cuando el enlace C-Cl tiene un átomo de carbono de la cadena y un átomo de hidrógeno en posición trans le denominamos S_{CH} . Fácilmente se comprende que la conformación local determina el modo de absorción, S_{HH} o S_{CH} más probable para cada configuración. La simple observación de las distintas conformaciones con ayuda de modelos atómicos apropiados permite deducir la estructura (S_{HH} o S_{CH}) de cada cloro. En general, la estructura S_{HH} está asociada a la conformación trans de la cadena carbonada, que a su vez es la conformación más probable en la configuración sindiotáctica. Por el contrario, los cloros S_{CH} indican conformación gauche y configuración isotáctica.

No es el caso de desarrollar aquí los conceptos sobre el espectro de IR del PVC, por otra parte ampliamente considerados en la literatura (150,151,164) y en trabajos de nuestro laboratorio por lo que respecta a su aplicación (28). Lo que nos interesa tener bien presente son las correlaciones siguientes: i) la configuración mmr puede adoptar las conformaciones GTGTTT y GTTGTT y las secuencias de vibración del enlace C-Cl correspondientes son $S_{\text{CH}} \cdot S_{\text{CH}} \cdot [S_{\text{HH}}]_1 \cdot S_{\text{HX}}$ y $S_{\text{CH}} \cdot [S_{\text{HH}}]_2 \cdot S_{\text{HC}} \cdot S_{\text{HX}}$ donde X puede ser C o H según la configuración de la diada siguiente sea m o r respectivamente. La vibración designada $[S_{\text{HH}}]_1$ contigua a una o dos S_{CH} es responsable de una única banda a aproximadamente 615 cm^{-1} . La vibración $[S_{\text{HH}}]_2$ es la única S_{HH} que puede darse en una diada isotáctica con la condición de que adopte la conformación inestable GTTG, donde se produce una inversión del sentido de la conformación helicoidal propia de la configuración isotáctica [GTGT]. $[S_{\text{HH}}]_2$ es responsable de la absorción a 622 cm^{-1} (151) generalmente solapada por la banda centrada a 615 cm^{-1} ($[S_{\text{HH}}]_1$); ii) la configuración rrmr puede contener las secuencias $S_{\text{HH}} \cdot [S_{\text{HH}}]_3 \cdot [S_{\text{HH}}]_1 \cdot S_{\text{HC}} \cdot S_{\text{HX}}$ o $S_{\text{HH}} \cdot [S_{\text{HH}}]_1 \cdot S_{\text{HC}} \cdot [S_{\text{HH}}]_1 \cdot S_{\text{HX}}$ según que su conformación sea TTTTGT o TTTGTT. La vibración denominada $[S_{\text{HH}}]_3$, propia de secuencias sindiotácticas de al menos una triada,

donde aparece la posibilidad de un enlace C-Cl S_{HH} flanqueado por dos cloros de la misma naturaleza (S_{HH}) es responsable de un doblete a $602-608\text{ cm}^{-1}$ y $635-640\text{ cm}^{-1}$, cuya posición se acerca más a 602 y 640 cuanto mayor sea la longitud de la secuencia sindiotáctica (ref).

Teniendo en cuenta estos conceptos se pueden explicar las variaciones observadas en las bandas IR $\nu(\text{C-Cl})$ del PVC en presencia de los disolventes o aditivos estudiados. Además estas variaciones corroboran nuestras conclusiones anteriores basadas en el comportamiento del grupo carbonilo como resultado de la interacción con estructuras específicas del polímero.

Las figuras 16-18 muestran la evolución del espectro del polímero PVC-C con proporciones crecientes de los disolventes MEK, CH y MP. De la simple observación de estas figuras se deduce que: i) la banda a 615 cm^{-1} experimenta una tendencia hacia una mayor simetría debido a la disminución de la contribución del hombro a $602-608\text{ cm}^{-1}$ haciendo visible un ligero desplazamiento del máximo de la banda hacia frecuencias mayores. Este efecto es notablemente más pronunciado para la CH y la MEK que para la MP; ii) paralelamente al efecto anterior se observa una disminución de la banda a 637 cm^{-1} .

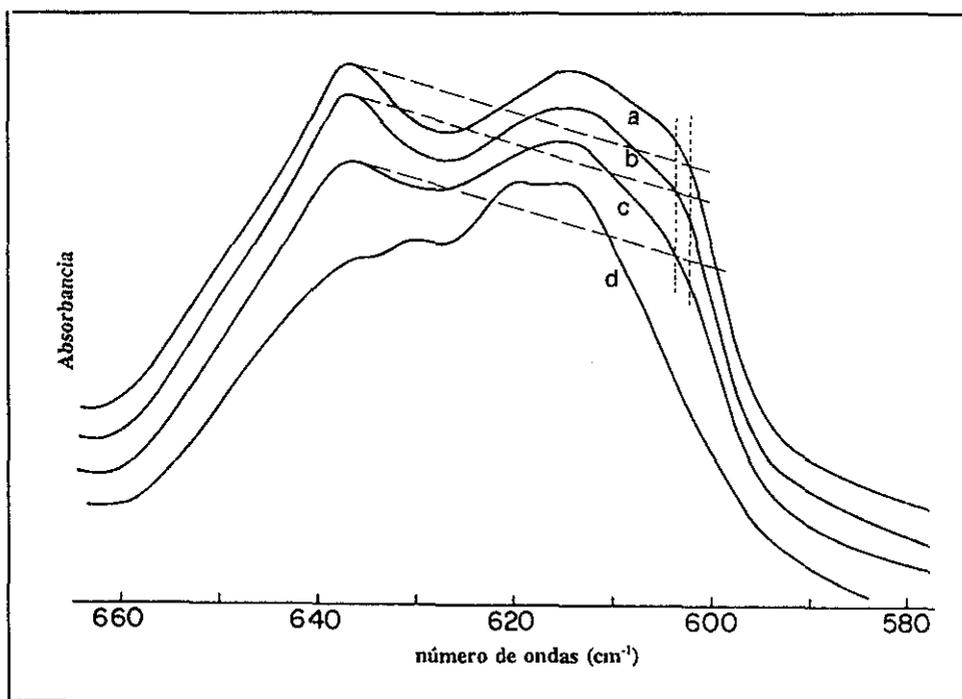


Figura 16: Espectros IR de la banda de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ de las mezclas de MEK y PVC-C de fracción molar (a) $\chi_{\text{MEK}}=0,004$, (b) $\chi_{\text{MEK}}=0,035$, (c) $\chi_{\text{MEK}}=0,320$ y (d) $\chi_{\text{MEK}}\geq 0,90$.

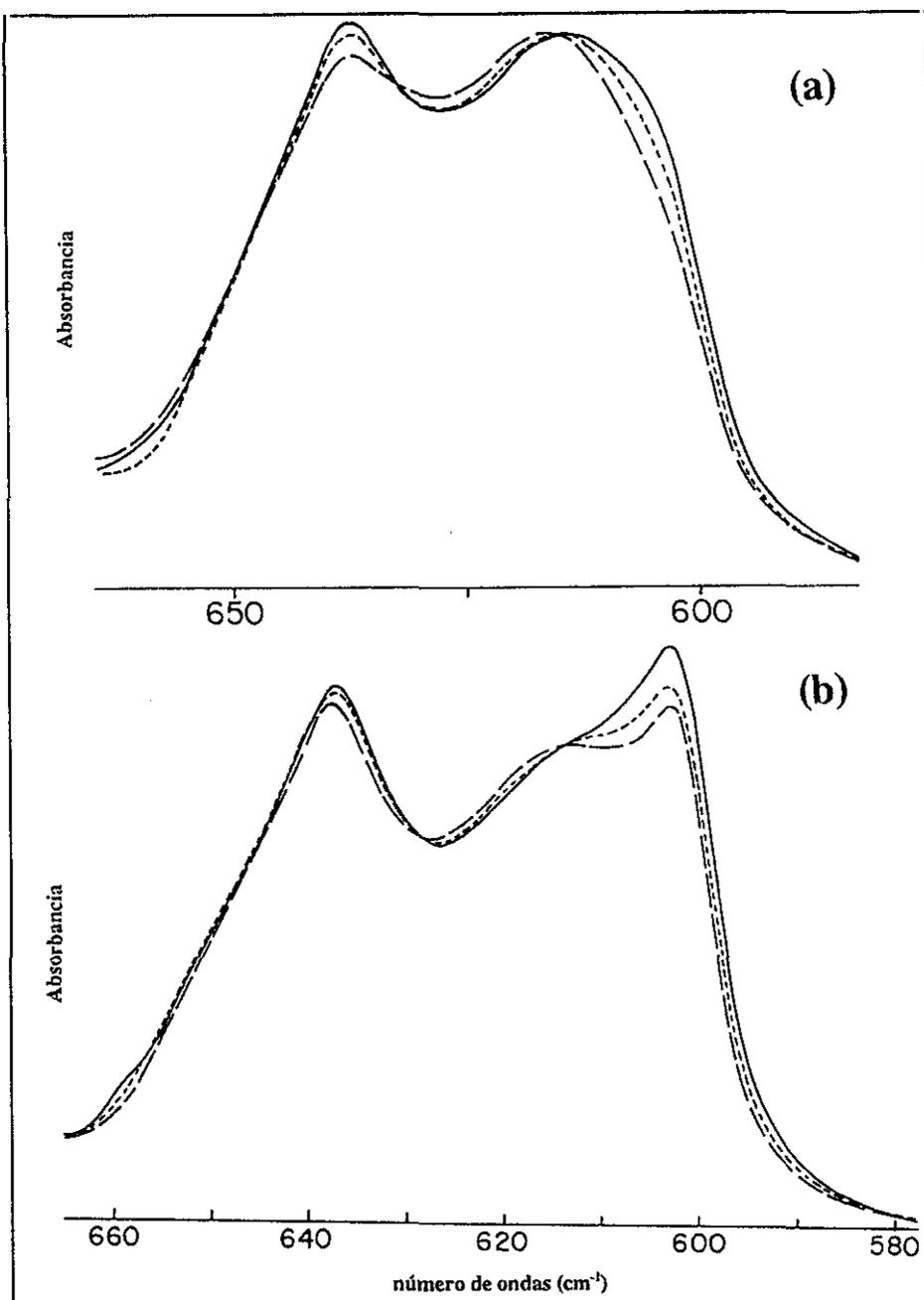


Figura 17: Espectros IR de la banda de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ de mezclas de CH y (a) PVC-C $\chi_{\text{CH}}=0,015$ (—), $\chi_{\text{CH}}=0,065$ (---), $\chi_{\text{CH}}=0,205$ (— —) y (b) PVC-G, $\chi_{\text{CH}}=0,022$ (—), $\chi_{\text{CH}}=0,105$ (---), $\chi_{\text{CH}}=0,242$ (— —).

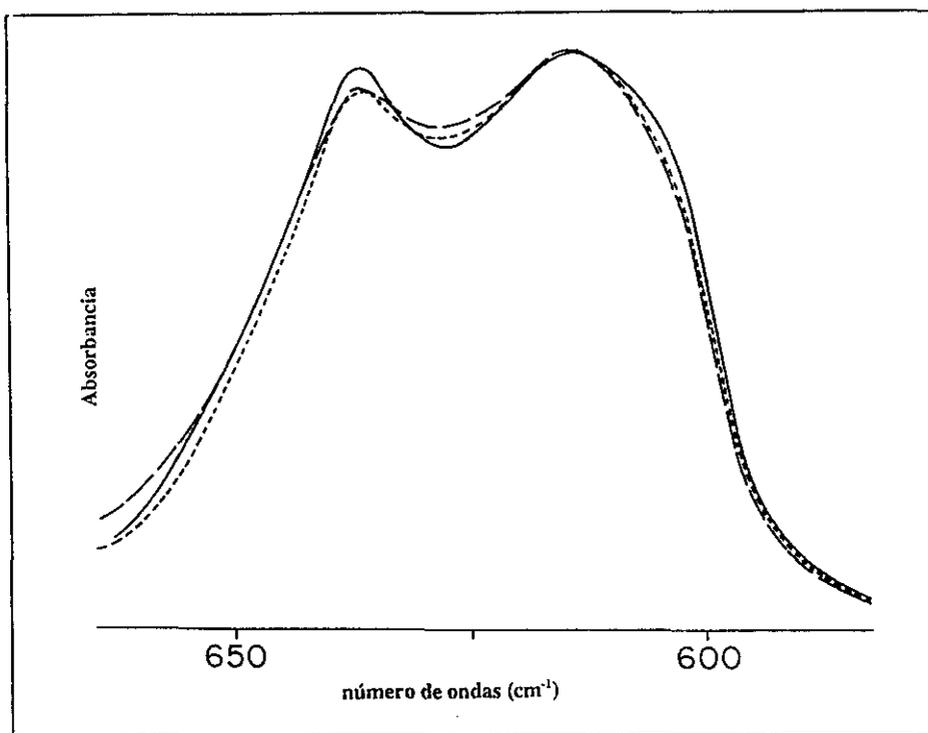


Figura 18: Espectros IR de la región $\nu(\text{C-Cl})$ de mezclas de MP y PVC-C, con fracción molar de MP 0,015 (—), 0,105 (---) y 0,163 (— —)

Con el fin de obtener una información cuantitativa sobre la evolución de la intensidad de las bandas hemos representado la fracción de variación de la intensidad relativa de la banda a 637 cm^{-1} tomando como referencia la banda a 615 cm^{-1} (Fig. 19). Como puede apreciarse esta normalización permite evaluar los cambios observables en los espectros de las figura 16-18. En efecto, es evidente que la intensidad de la banda a 637 cm^{-1} decrece con la incorporación del disolvente en todos los casos. De igual forma se puede observar que la intensidad de la banda a 615 cm^{-1} decrece a concentraciones bajas de disolvente y que a medida que aumenta esta, el decrecimiento parece más lento y es sobrepasado por el de la banda a 637 cm^{-1} . Esto es, se aprecia una pendiente negativa hasta concentraciones del 2% o 3% molar y una pendiente positiva para concentraciones superiores a este valor. Dado que se trata de la evolución cuantitativa de la intensidad relativa de la banda con respecto a la de referencia (615 cm^{-1}) que también decrece, la pendiente negativa indica que en el intervalo de concentraciones correspondiente la banda a 615 cm^{-1} decrece más rápidamente que la banda a 637 cm^{-1} . En la figura 19 puede observarse que este efecto es superior en el caso de los disolventes CH y MEK, que en MP.

En la región de pendiente positiva se observa un periodo en el que ambos tipos de disolvente presentan un comportamiento paralelo: la banda a 637 cm^{-1} decrece a mayor ritmo que la banda a 615 cm^{-1} , siendo constante la variación de ambas bandas para un incremento

dato de la concentración de disolvente. Sin embargo la extensión de este periodo depende fuertemente del disolvente. Mientras que para los disolventes CH y MEK llega hasta concentraciones en torno al 28%, en el caso de la MP se trata de un periodo de transición, ya que alrededor del 12% se produce una aceleración de la disminución de la banda a 637 cm^{-1} .

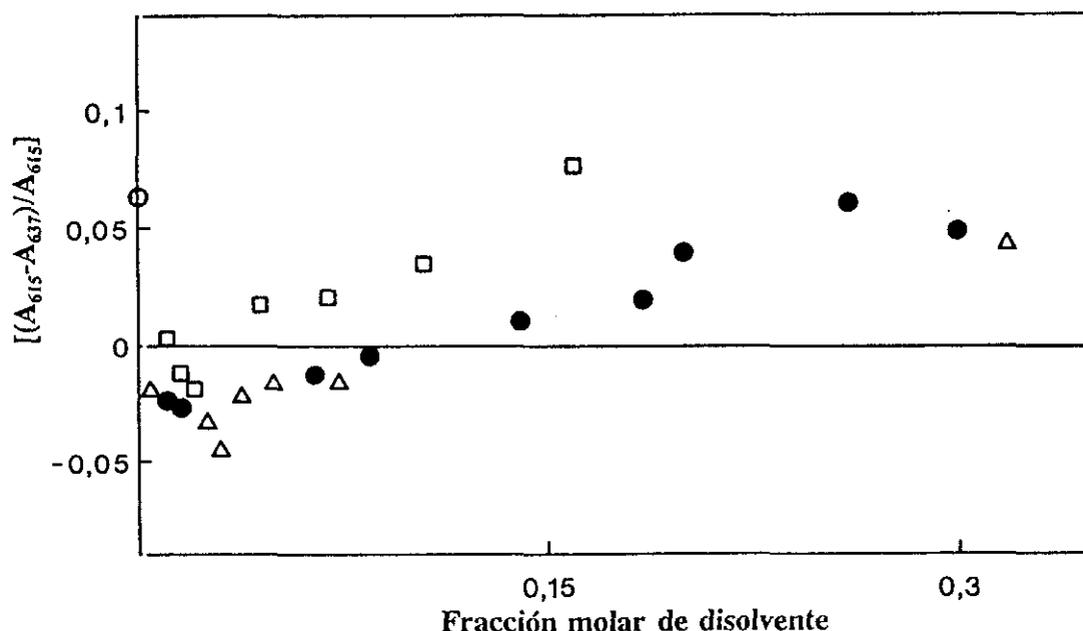


Figura 19: Relación $(A_{615} - A_{637}) / A_{615}$ en mezclas de PVC-C y CH (●), MEK (Δ) y MP (□).

Es importante resaltar que en todo momento la curva correspondiente a la MP está por encima de la de los otros disolventes, lo que demuestra una mayor disminución de la banda a 637 cm^{-1} en aquel disolvente en comparación con la CH y la MEK. Lógicamente, lo contrario es cierto para la banda a 615 cm^{-1} . Hay que señalar igualmente que los resultados de la figura 19 demuestran que ambas bandas son sensibles a los tres disolventes y que la única diferencia es el grado de preferencia hacia las estructuras responsables de las bandas.

Los resultados reflejados en la figura 19 que acabamos de interpretar demuestran la mayor preferencia de los disolventes CH y MEK a interaccionar con las estructura -mmr- que con las estructuras -rrmr-, y que lo contrario es cierto para el disolvente MP. En efecto, como queda explicado anteriormente la disminución de las bandas a 615 cm^{-1} y a 637 cm^{-1} implica la desaparición de modos de vibración $[S_{HH}]_1$ y $[S_{HH}]_2$ en el primer caso y de modos $[S_{HH}]_3$ (junto a $[S_{HH}]_1$) en el segundo, como consecuencia de la complejación de los átomos de cloro correspondientes a aquellas estructuras. Por lo que respecta a los modos $[S_{HH}]_3$

sabemos que la disminución de la banda a 637 cm^{-1} debe ir acompañada de la disminución de la absorción a $602\text{-}608\text{ cm}^{-1}$. La observación de los espectros IR (Figs. 15-17) confirma claramente este hecho. Obsérvese igualmente que no se aprecia desplazamiento de la banda a 637 cm^{-1} hacia 640 cm^{-1} , señal inequívoca de que la disminución de la primera obedece a estructuras aisladas o asociadas a secuencias sindiotácticas cortas.

Los estudios FTIR que acabamos de presentar dan sentido al comportamiento lineal observado para el desplazamiento de la banda de carbonilo en los tres disolventes (Fig. 13) y explican la tendencia de la pendiente a aumentar cuando aumenta el grado de preferencia del disolvente hacia la interacción con estructuras mmr en comparación con las rrmr.

Es importante resaltar que estos resultados concuerdan perfectamente con las previsiones ampliamente explicadas en este capítulo en base al principio HSAB. Señalemos igualmente el carácter inédito de los resultados obtenidos. Finalmente conviene avanzar que un tratamiento similar para las interacciones entre el PVC y los ésteres (Figs. 20 y 21) empleados en este capítulo está en estudio en el momento actual y será objeto de publicaciones.

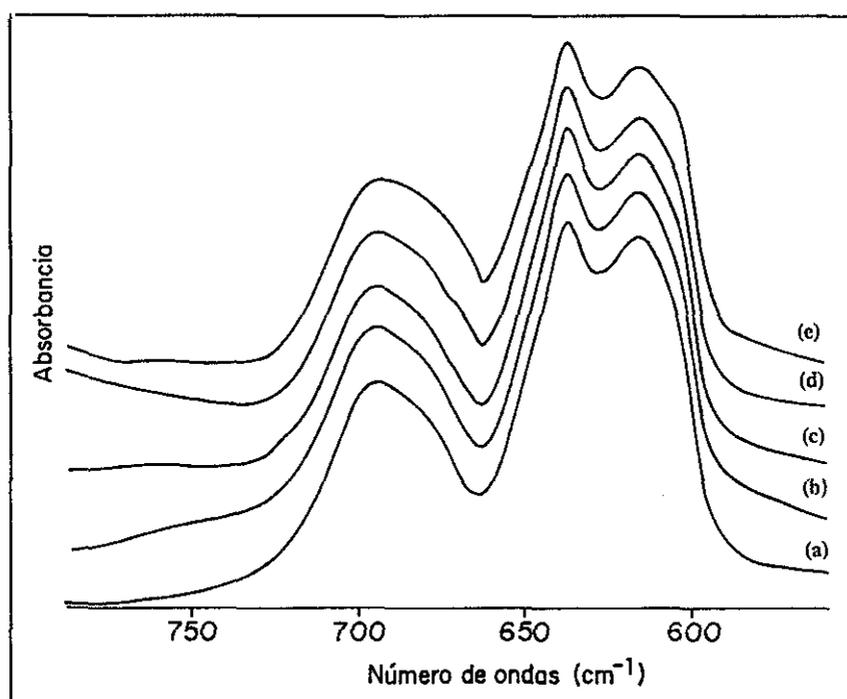


Figura 20: Espectros IR de la banda de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ de las mezclas de DOP y PVC-C de fracción molar (a) $\chi_{\text{DOP}}=0,008$, (b) $\chi_{\text{DOP}}=0,017$, (c) $\chi_{\text{DOP}}=0,027$, (d) $\chi_{\text{DOP}}=0,038$, (e) $\chi_{\text{DOP}}=0,079$, (d) $\chi_{\text{DOP}}=0,138$, (e) $\chi_{\text{DOP}}=0,193$.

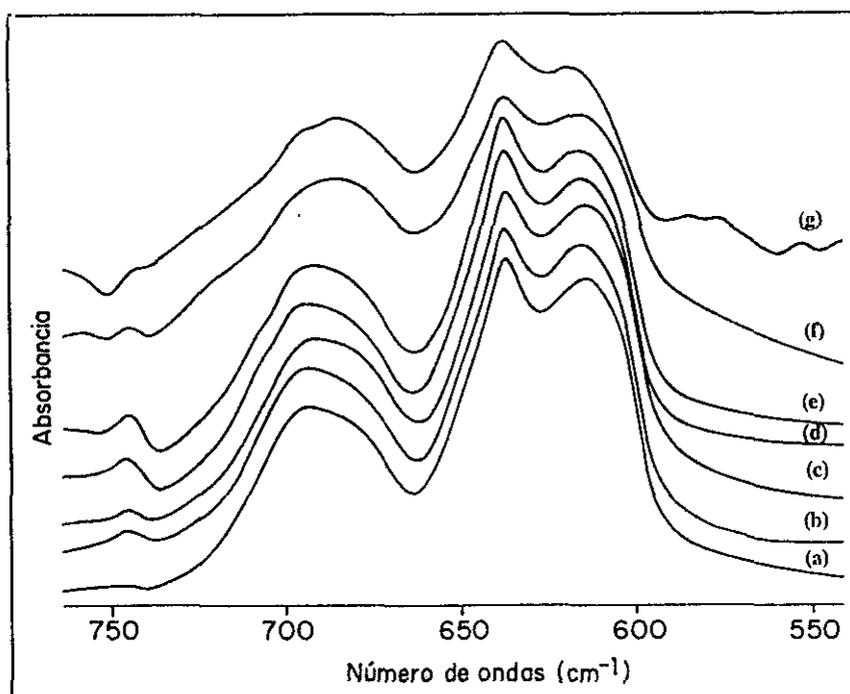


Figura 21: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C-Cl})$ de las mezclas de StBu y PVC-C de fracción molar (a) $\chi_{\text{StBu}}=0,014$, (b) $\chi_{\text{StBu}}=0,031$, (c) $\chi_{\text{StBu}}=0,058$, (d) $\chi_{\text{StBu}}=0,090$, (e) $\chi_{\text{StBu}}=0,155$.

4.3 Degradación térmica de mezclas

4.3.1 Introducción

Como es bien sabido, una de las propiedades características del PVC es su baja estabilidad térmica. Al ser un polímero muy utilizado en la industria y con multitud de aplicaciones es necesario disminuir esa inestabilidad, lo que se ha conseguido preparando formulaciones que incorporan numerosos aditivos estabilizantes. Sin embargo, no se conocen los mecanismos por los que el PVC se estabiliza en presencia de estos compuestos. Esto es debido, por una parte, a que el mecanismo del proceso de degradación es aún hoy un tema controvertido; por otra, son escasos los trabajos dedicados a estudiar sistemáticamente la naturaleza de las interacciones que se establecen entre el PVC y los aditivos o polímeros, de manera que es casi imposible, en la mayoría de los casos, predecir el efecto de los aditivos sobre la estabilidad térmica del PVC.

Millán et al. han propuesto un mecanismo basado en la especial labilidad de los átomos de cloro de las conformaciones GTTG⁻ de la triada isotáctica como puntos de iniciación del proceso, y en el hecho de que la etapa de propagación (formación de polienos) es más favorable a lo largo de secuencias tácticas, especialmente de las sindiotácticas (49,50,52). Pese a que algunos aspectos son aún objeto de estudio, este mecanismo ha sido ampliamente recogido en la literatura (36,53-56).

Dado que la labilidad de dicha conformación se corresponde con una mayor facilidad de movimiento local en la cadena (capítulo 4.5), nos hemos planteado la hipótesis de que la presencia de compuestos susceptibles de interacción específica con aquella podría inmovilizar o dificultar el movimiento de los cloros lábiles y con ello disminuir o eliminar la rotura del correspondiente enlace C-Cl (primer acto del proceso de iniciación de la degradación). Esta idea es el punto de partida del presente capítulo, en el que hemos estudiado la degradación del PVC en presencia de los aditivos y polímeros que se vieron en el capítulo anterior. De este modo intentamos establecer una relación entre interacción, estabilización térmica y microestructura del PVC.

En el capítulo dedicado al estudio de los fenómenos de interacción entre el PVC y compuestos carbonílicos de alto y bajo peso molecular se ha puesto de manifiesto la existencia de interacciones específicas entre estructuras conformacionales del PVC y estos compuestos. En este capítulo vamos a estudiar la relación entre aquellos resultados y el comportamiento del polímero en el proceso de degradación. Tal relación aparecía, en efecto, como una vía idónea para corroborar el papel de las conformaciones locales ligadas a la configuración del polímero, en especial la GTTG⁻ de la triada isotáctica, en ambos procesos.

4.3.2 Experimental

Preparación de las muestras: Se han preparado mezclas de los polímeros PVC-A, PVC-C y PVC-F (Tabla 3 apartado 4.1.2) con los poliésteres poli(ϵ -caprolactona) (PCL), poliadipato de etilenglicol (PEA) y poliarilato (PAr) y con los aditivos ácido esteárico (HSt), estearato de butilo (BuSt) y ftalato de dioctilo (DOP) (Tablas 1 y 2, apartado 4.1.1). Las mezclas de distintas composiciones se han preparado por disolución en un disolvente común y posterior precipitación en metanol. Este disolvente ha sido tetrahidrofurano (THF) en las mezclas preparadas a partir de los PVC-A y PVC-C, y ciclohexanona (CH) cuando el polímero empleado ha sido el PVC-F, insoluble en THF por ser más sindiotáctico. A continuación se han filtrado y secado en estufa a 50°C. Para el caso de las mezclas de PVC-C y PCL se ha ensayado otro sistema que consiste en mezclar los componentes en mortero y calentar a 90°C en estufa. La composición de las mezclas se expresa en moles de aditivo por cada cien moles de PVC.

Para determinar la estabilidad de estas mezclas se ha empleado la Conductivimetría, en ocasiones complementada con la Termogravimetría; el estudio de la distribución de los polienos resultantes de la degradación se ha efectuado utilizando la espectroscopía UV-Visible.

Conductivimetría

Las degradaciones de las mezclas de PVC con los diferentes aditivos (poliméricos y de bajo peso molecular) empleados, se han llevado a cabo a 180°C y hasta porcentajes de degradación del 0.3%.

Se toma la cantidad de muestra necesaria para que el contenido de PVC sea invariablemente 50 mg. El ácido clorhídrico desprendido durante la degradación se ha arrastrado por medio de una corriente de nitrógeno de 9 l.h⁻¹ de caudal, y se ha hecho borbotear sobre 50 ml de agua ultrapura (milli-Q) termostatizada a 25°C en una célula conductimétrica. Esta célula está conectada a un conductímetro Radiometer Copenhagen CDM 83, de modo que el grado de degradación ha podido determinarse de forma continua. Las representaciones de la cantidad de HCl desprendido frente al tiempo han resultado ser rectas después del periodo de inducción. De la pendiente de dichas rectas se ha obtenido la velocidad de degradación.

El porcentaje de HCl desprendido a cada instante t viene dado por el cociente $[HCl]_t/[HCl]_0$, donde $[HCl]_t$ es la concentración molar de HCl a un tiempo t y $[HCl]_0$ es la que correspondería a una degradación del 100%. Para determinar este cociente a partir del

registro gráfico del conductímetro se ha construido una curva de calibrado obtenida a partir de las conductividades de disoluciones patrón de HCl.

Termogravimetría

En algunos casos los resultados obtenidos en la degradación térmica estudiada por el método conductimétrico se han confirmado mediante análisis termogravimétricos, efectuados en una Termobalanza Perkin-Elmer TGS-2.

Se aplica un programa de calentamiento que mantiene la muestra (aproximadamente 5 mg) durante 30 minutos a 50°C en corriente de nitrógeno de 5 ml·s⁻¹, con el objeto de eliminar trazas de humedad u otras impurezas que pudieran existir. Esto es especialmente importante en el caso de los poliésteres debido a su tendencia a absorber agua. A continuación se calienta hasta 400°C a una velocidad constante de 4°C·min⁻¹. Algunas experiencias se repitieron calentando a una velocidad mayor (10°C·min⁻¹). Los resultados de estos ensayos se encuentran recogidos en el Apéndice II, junto con las tablas de las figuras que se muestran en este capítulo.

Como criterio de estabilidad de la muestra se ha elegido la temperatura de descomposición inicial, que resulta de la intersección de las tangentes a la línea base y al punto de máxima pendiente de la curva (154).

Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La distribución de polienos de los polímeros degradados térmicamente se ha estudiado utilizando la espectroscopía UV-Visible. En un espectrofotómetro Perkin-Elmer 554 se ha registrado el espectro desde 250 nm hasta 700 nm de los polímeros disueltos en hexametilfosforamida (HMPT), con una concentración de 4 g·l⁻¹.

El espectro UV-Visible del PVC degradado es la superposición de las absorciones de polienos de distinta longitud. Cuanto más cortos son estos polienos, menor es la longitud de onda a la que aparecen. La ecuación de Lewis-Calvin (152) relaciona el número de dobles enlaces conjugados del polieno (n) con la longitud de onda a la que absorbe λ , cuando $n < 6$:

$$\lambda^2 = k \cdot n$$

Esto significa un incremento de unos 30 nm por cada nuevo doble enlace conjugado. A partir de $n=6$ este incremento se aproxima a un valor límite, de manera que el desplazamiento del máximo de absorción del polieno hacia mayores longitudes de onda es

más pequeño a medida que aumenta n.

Por otra parte, la intensidad de los máximos de absorción no es la misma para todos los polienos, ya que el coeficiente de extinción aumenta linealmente con n (153).

4.3.3 Resultados y Discusión

Degradación de mezclas PVC/poliéster

a) *Velocidad de degradación:* Se han preparado mezclas con los tres poliésteres cuya interacción con el PVC ha sido estudiada en el capítulo 4.2: PCL, PEA y PAr. El primero es miscible con el PVC en todas las proporciones, mientras que los otros dos interaccionan localmente con el PVC aún cuando no formen mezclas homogéneas (capítulo 4.2). La variación de la velocidad de degradación con la proporción de poliéster aparece en la figura 22.

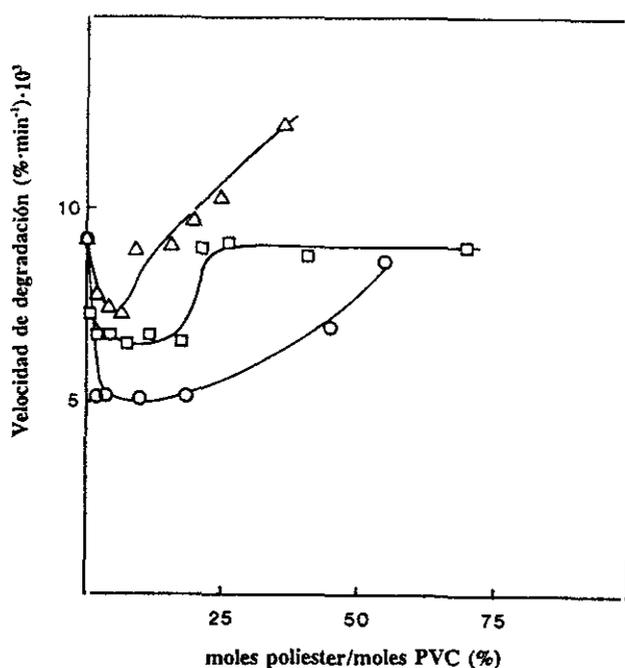


Figura 22: Velocidad de degradación de las mezclas de PVC-C y los poliésteres PCL (O), PEA (Δ) y PAr (\square).

La adición de una pequeña cantidad de cualquiera de estos tres poliésteres disminuye

la velocidad de degradación del PVC. Las mezclas preparadas con PCL y PAr alcanzan su máximo de estabilidad a partir de aproximadamente el 1,5% molar y mantienen los mismos valores de velocidad de degradación hasta alrededor del 20% molar. A partir de esa composición la velocidad de degradación vuelve a aumentar. Las mezclas con PEA alcanzan su máximo de estabilidad a composiciones superiores (aproximadamente 6% molar); una mayor proporción de PEA inestabiliza la mezcla, de manera que el PVC se degrada a mayor velocidad que el PVC puro.

Como se aprecia en la figura 22 la estabilización es mucho más acusada en las mezclas con PCL (45%), que en las mezclas con PEA (20%) o con PAr (28%). La eficacia de estos poliésteres como estabilizantes decrece en el mismo sentido que su capacidad para interaccionar con el PVC, muy limitada en el caso del PAr o el PEA. Aún así, esa pequeña interacción PAr-PVC o PEA-PVC tiene un efecto notable sobre la velocidad de degradación.

b) Distribución de polienos: En la figura 23 se muestran los espectros UV-Visible de las tres mezclas. Los espectros del PVC-C puro presentan una absorción intensa alrededor de 400 nm, lo que corresponde a polienos de siete a nueve dobles enlaces (47), típica de polímeros con contenido alto en conformaciones GTTG⁻ isotácticas. Esta absorción desaparece en los espectros del PVC degradado en presencia de poliésteres, aumentando la concentración de polienos cortos.

Esta evolución hacia polienos más cortos es abrupta en las mezclas más pobres en poliéster y luego progresivamente más suave hasta que a partir de una determinada composición el espectro ultravioleta permanece inalterado.

No obstante, las diferencias en el orden cuantitativo son muy significativas. El grado de estabilización y la desviación del espectro UV-Visible hacia un incremento de secuencias poliénicas cortas en detrimento de las largas, son mucho más acentuadas en presencia de PCL a una composición dada. Este comportamiento sugiere que el mecanismo de estabilización (o las causas de la estabilización) son las mismas para las tres muestras pero la eficacia decrece en el orden PCL > PAr > PEA.

Hay que señalar que el efecto observado (Figs. 22 y 23) es similar al que tiene lugar cuando en el PVC desaparece una pequeña fracción de triadas isotácticas (entre el 0,2% y el 1% según el tipo de polímero) sea por sustitución nucleófila a baja temperatura (49,165,166), sea por tratarse de polímeros moderadamente sindiotácticos (43,46). En los trabajos referidos se aportan resultados que permiten identificar estas triadas. Son, en efecto, las que durante el proceso de polimerización han adoptado la conformación más inestable GTTG⁻ en lugar de la GTGT, que es la más favorable en la configuración isotáctica. La inestabilidad térmica y fotoquímica de estas conformaciones ha sido ya señalada (apdo. 3.2).

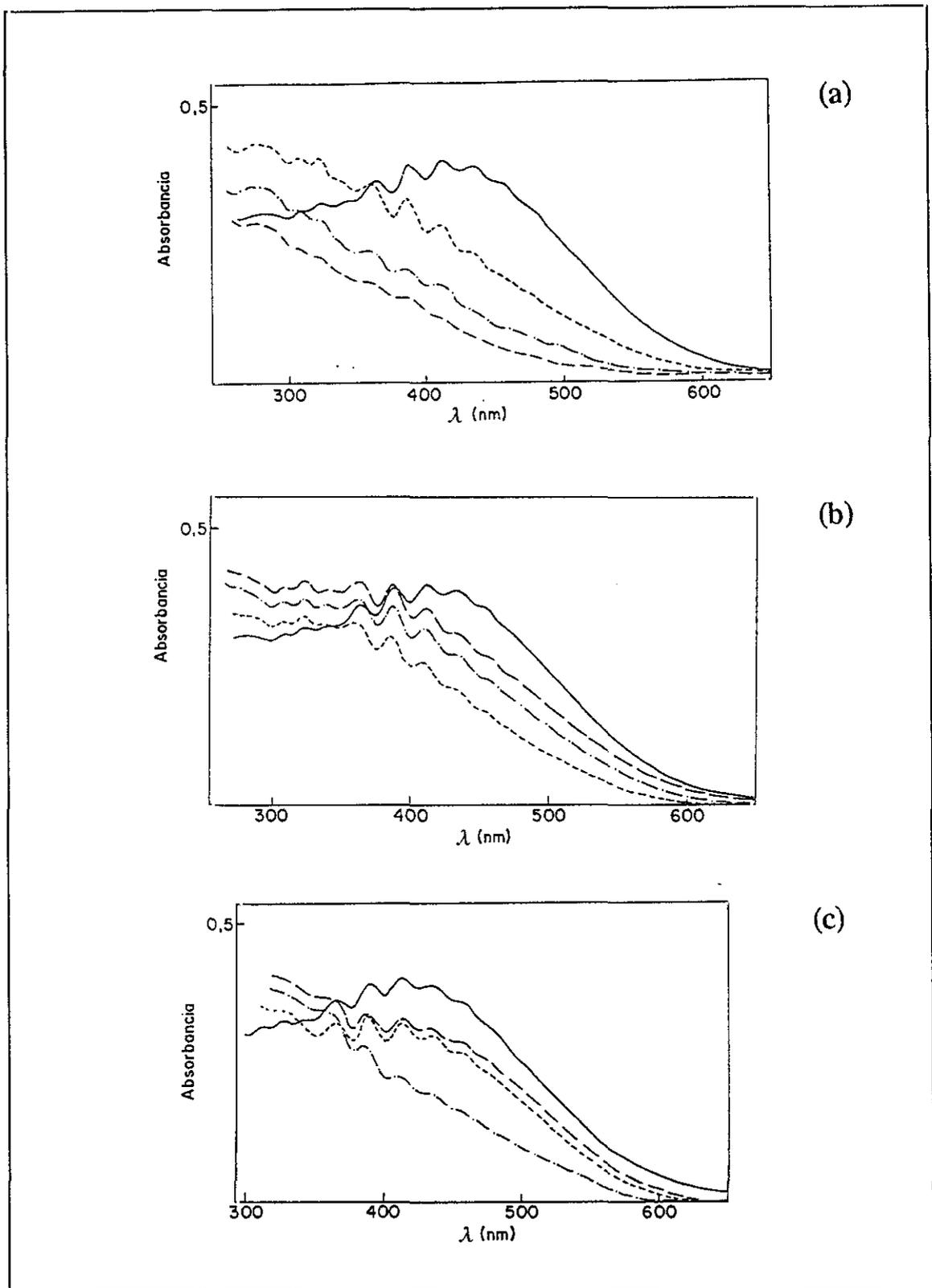


Figura 23: Espectros UV-Visible de PVC-C puro (—) y de sus mezclas (a) con PCL 1,69% (---), 6,08 (---) y 23,46% (— —), (b) con PEA (---) 6,42%, (---) 19,62% y (— —) 36,30% y (c) con PAR 0,54% (---), 17,44% (---) y 69,76% (— —).

Por otra parte, se ha visto en el capítulo 4.2 que el grado de compatibilidad entre los poliésteres y el PVC está relacionado con la interacción específica entre aquellos y la secuencia -mmr- terminal de secuencias isotácticas, donde pueden darse las conformaciones GTTG⁻ y GTGT, así como el cambio conformacional entre ellas en determinadas condiciones.

A la luz de las consideraciones anteriores, el efecto de los poliésteres reflejado en las figuras 22 y 23 puede atribuirse a la complejación de las conformaciones lábiles GTTG⁻ como resultado de la interacción específica del poliéster con las estructuras -mmr- del polímero.

Por lo que respecta a la desestabilización observada a partir de una proporción de poliéster relativamente elevada en la mezcla, hay que señalar que no va acompañada de un cambio reversible en la forma del espectro UV-Visible, por lo que se puede afirmar que no se trata del mismo proceso de degradación iniciado por las estructuras lábiles del polímero. La razón de este comportamiento habría que buscarla en las circunstancias que pueden favorecer el proceso paralelo de degradación por las estructuras más estables del polímero (49). Aunque este aspecto es menos importante para el objetivo de nuestro trabajo puede mencionarse el efecto plastificante de los poliésteres, susceptible de facilitar la distorsión o ruptura de interacciones polímero-polímero por las partes heterotácticas.

La velocidad de degradación y la distribución de polienos de las mezclas PCL/PVC-C preparadas en mortero son iguales a los encontrados para la mezcla preparada codisolviendo los polímeros, aunque la disminución de la velocidad de degradación al añadir pequeñas cantidades de poliéster es algo más progresiva debido a la heterogeneidad de la mezcla (Fig. 2, Apéndice II). Sin embargo, el que la estabilización ocurra también en este caso pone de relieve la importancia del fenómeno de interacción en el proceso degradativo.

c) Análisis Termogravimétrico de las mezclas PVC/poliéster

En la figura 24 se muestra la evolución de la temperatura de descomposición inicial con la composición de las mezclas de PVC-C con PCL, PEA y PAr. En todos los casos el incremento en la estabilidad del PVC al aumentar la concentración de poliéster es evidente, aunque ocurre de manera más progresiva en las mezclas con PAr. Las mezclas con PCL muestran un gran aumento de la temperatura de descomposición inicial cuando este poliéster está presente en muy pequeñas cantidades (inferior al 10%). En las mezclas más ricas en poliéster no se observa inestabilización del PVC, como ocurre en las medidas conductimétricas, aunque a partir del 10% (en mezclas con PCL y con PEA) el aumento de estabilidad es muy pequeño.

En un análisis termogravimétrico de mezclas PVC/PEA Prud'homme et al. (57), que

no admiten la existencia de interacciones en este sistema, no encontraron incremento significativo de la estabilidad del PVC. Sin embargo, utilizaron velocidades de calentamiento mayores, lo que, como se ve en la figura 1 del Apéndice II, modifica los resultados. Por el contrario, McNeill y col., utilizando la técnica TVA, encuentran estabilización del PVC en las mezclas con este poliéster (61).

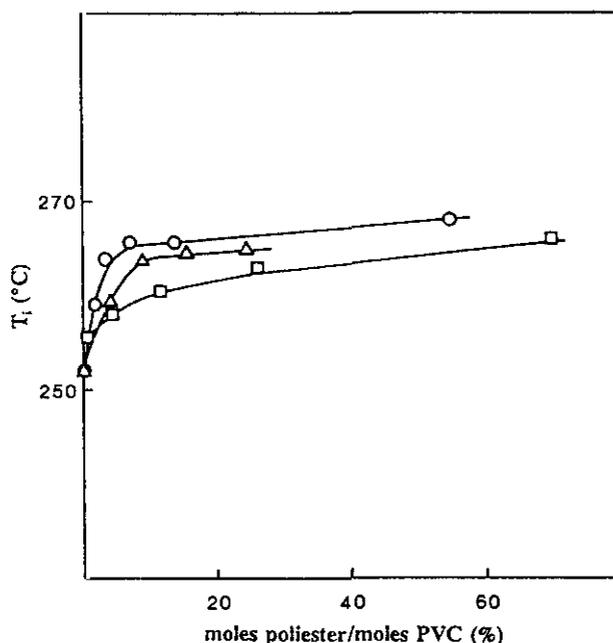


Figura 24: Temperatura de descomposición inicial (T_i) de las mezclas de PVC-C con PCL (O), PEA (Δ) y PAr (\square).

Los resultados de la figura 24 confirman los obtenidos por el método conductimétrico (Figs. 22 y 23). La temperatura de descomposición inicial es una medida de la estabilidad del polímero directamente relacionada con el contenido en secuencias lábiles. La mayor estabilización se encuentra en el caso de la PCL que es el poliéster que interacciona de forma más general con el PVC, y en concreto con las partes más lábiles. Además hay que señalar que la temperatura de descomposición inicial crece de forma acusada hasta una concentración de poliéster dada y que después lo hace muy suavemente. El hecho de que a partir de una determinada concentración de poliéster aumente muy moderadamente la temperatura de descomposición inicial (Fig. 24), y también la velocidad de degradación (Fig. 22) indica que o bien aumenta el número de puntos de iniciación por estructuras estables o bien que ocurre una propagación favorable en secuencias estables a la iniciación. Estos aspectos han sido desarrollados en trabajos anteriores (46,49).

Degradación de mezclas PVC/aditivos

Se han preparado mezclas con el plastificante DOP (139), y los lubricantes BuSt (134,135) y HSt (64,134,135).

a) *Velocidad de degradación:* Como en las mezclas con poliésteres la velocidad de degradación del PVC en la mezcla disminuye al añadir una pequeña proporción de aditivo (Fig. 25), excepto en el caso del HSt, que inestabiliza al PVC. El aumento de estabilidad es algo mayor en las mezclas con DOP que en las mezclas con BuSt. Al enriquecerse la mezcla en aditivo la estabilidad del PVC vuelve a disminuir, de manera más pronunciada cuando el aditivo es DOP. De hecho, el BuSt es, de los poliésteres y aditivos ensayados como estabilizantes del PVC, el único que prácticamente no produce esta inestabilización.

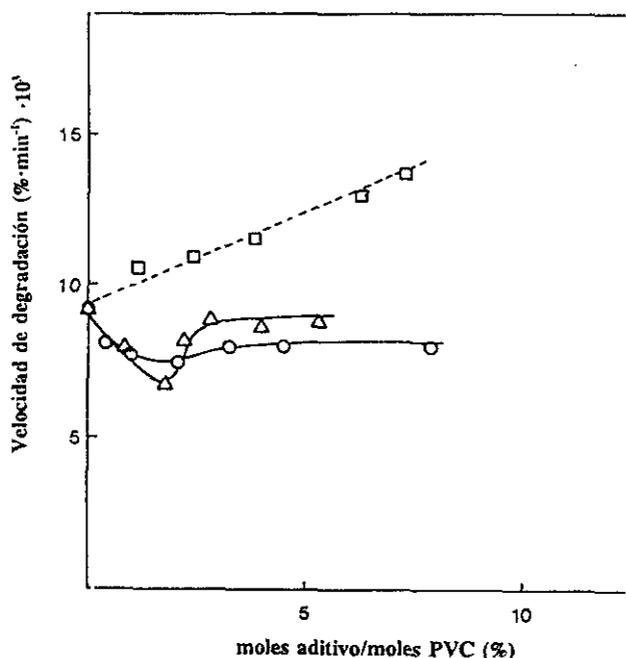


Figura 25: Velocidad de degradación de mezclas de PVC-C con los aditivos DOP (Δ), BuSt (○) y HSt (□).

Como se ha visto en el capítulo 3.2, el BuSt interacciona de forma muy selectiva con el PVC (interacción atribuida a una fracción de estructuras -mmr-), mientras que el DOP interacciona de forma más general, aunque preferentemente con las estructuras mmr como demuestran los espectros IR de la mezcla PVC/DOP (Capítulo 4.2). Estos hechos permiten atribuir la estabilización observada en la figura 25 a la interacción específica de ambos aditivos con estructuras -mmr- determinadas, como en el caso de los poliésteres. Por otra parte, el que el BuSt, a diferencia del DOP, no experimente interacción alguna con las

restantes estructuras del polímero constituye un argumento de peso en favor de la explicación dada para la desestabilización que se produce cuando la concentración de aditivo supera un valor determinado (véase lo dicho en mezclas PVC/poliéster). Por otra parte, conviene advertir que el grado de estabilización con estos aditivos no es acusado y tiene lugar a una concentración (2%) superior al contenido en estructuras -mmr- de carácter lábil (inferior al 1%). Ello indica que la eficacia de la interacción con dichas estructuras es limitada.

b) *Distribución de polienos*: En la figura 26 se muestran los espectros UV-Visible de las mezclas de PVC-C con BuSt y con DOP después de la degradación.

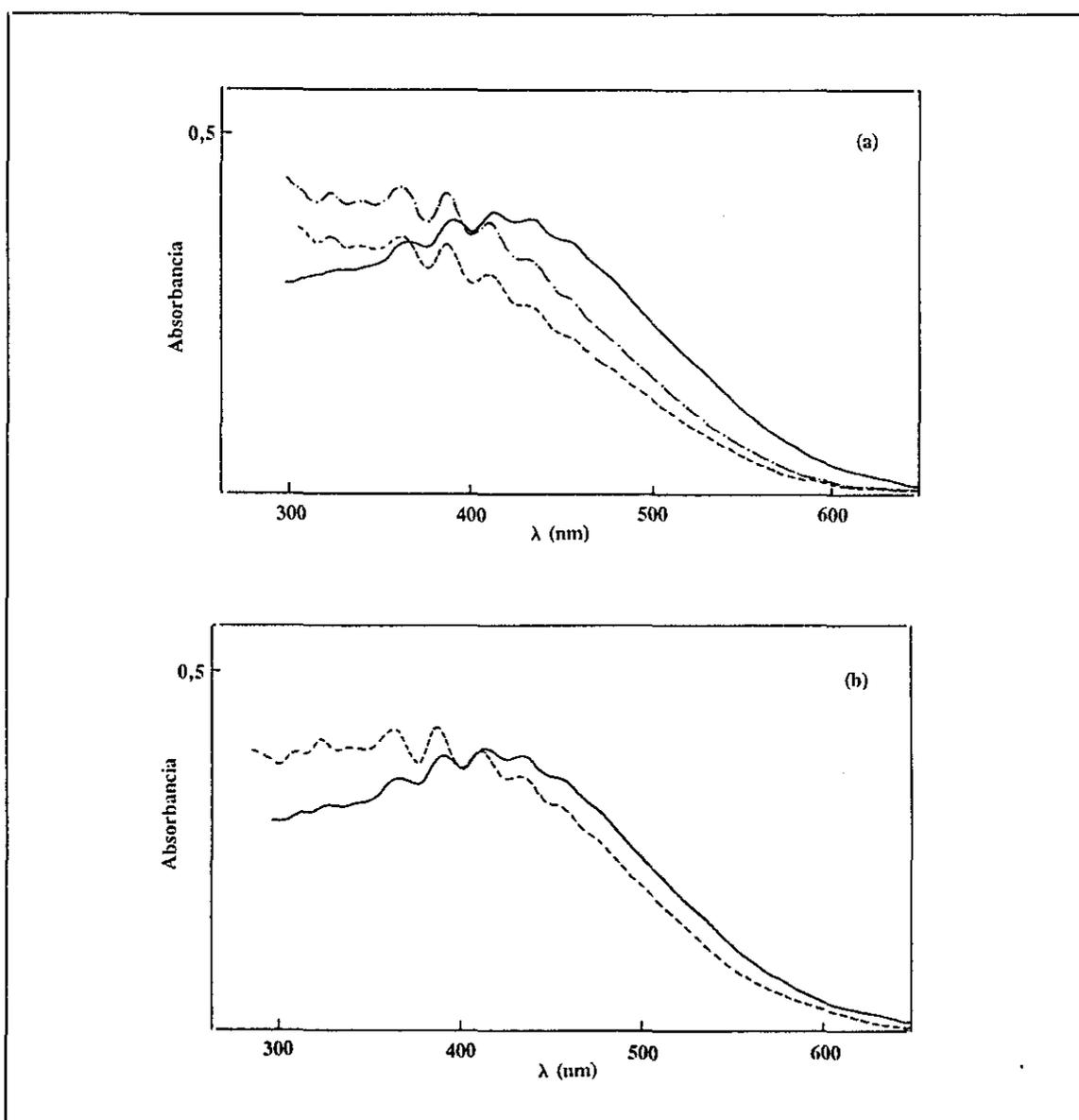


Figura 26: Espectros UV-Visible de PVC-C puro (—) y de sus mezclas con (a) DOP 0,84% molar (--) y 1,78% molar (-·-) y (b) con BuSt 2,0% molar (--).

La distribución de polienos generados en el PVC degradado en presencia de DOP o de BuSt cambia ligeramente respecto a la del PVC degradado puro, observándose una muy pequeña disminución de la absorbancia del máximo alrededor de 420 nm. En realidad, los espectros correspondientes a las mezclas de máxima estabilidad responden a lo que cabría esperar de la eliminación de parte de las estructuras lábiles, probablemente como consecuencia de la interacción específica no excesivamente eficaz en comparación con la que se aprecia en el caso de los poliésteres.

Degradación de mezclas de aditivos y poliésteres con PVC de distinta tacticidad

Dado que la fracción de estructuras -mmr-, de carácter lábil por contener la conformación GTTG⁻, depende del grado de isotacticidad global, resultaba interesante examinar la influencia de la tacticidad del PVC en la velocidad de degradación y en la distribución de los polienos del polímero degradado en mezclas con poliésteres y aditivos. Con este fin se han preparado mezclas de PCL, DOP y BuSt con los polímeros PVC-A, PVC-C y PVC-F cuyas características figuran en la tabla 3 del apartado 4.1.2. De estos tres polímeros el PVC-A es bernouilliano con tendencia hacia la isotacticidad, el PVC-C es bernouilliano y el PVC-F es moderadamente sindiotáctico. En el capítulo 4.2 se comprobó que cuanto más isotáctico es el PVC mayor es su grado de interacción con el otro componente de la mezcla, lo que se ha atribuido al mayor contenido en estructuras -mmr- y por consiguiente en conformaciones GTTG⁻ lábiles.

a) *Velocidad de degradación:* En la figura 27 se muestran las velocidades de degradación en función de la composición para estas mezclas. De la observación de estas figuras se desprende que cuanto más isotáctico es el PVC empleado en la mezcla, tanto mayor es la estabilización que el aditivo o poliéster produce. Además, el máximo de estabilidad se desplaza hacia mezclas en las que la proporción de PVC es menor. Este comportamiento corrobora la correlación entre estabilización térmica e interacción específica del aditivo con las estructuras del PVC que contienen la conformación lábil GTTG⁻, es decir, la secuencia -mmr-.

En apoyo de esta conclusión está, en primer lugar, el hecho sorprendente de la acusada estabilización del polímero PVC-A, pese a no ser más que muy moderadamente isotáctico con respecto al polímero PVC-C, y en segundo lugar, el no menos sorprendente comportamiento del polímero PVC-F, que no experimenta estabilización alguna. Estos hechos no pueden explicarse si no es por el contenido en estructuras -mmr- en cada polímero, y por la acusada sensibilidad de la mismas a la interacción con los aditivos ensayados. Esta queda especialmente magnificada por la sorprendente estabilidad de las mezclas PVC-A/BuSt y PVC-C/BuSt, dada la ya comentada especificidad de la interacción de este aditivo con el PVC (capítulo 4.2).

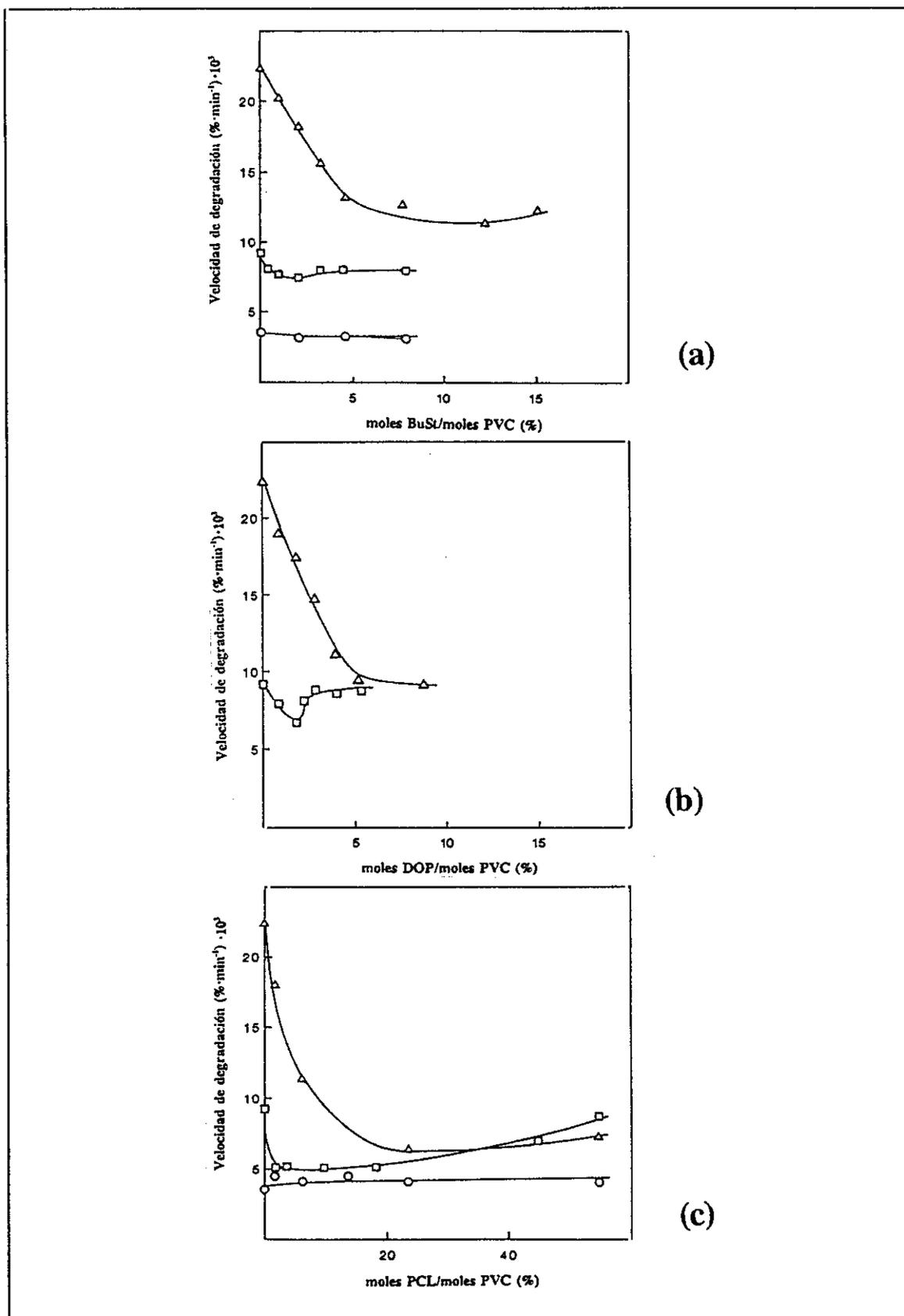


Figura 27: Velocidad de degradación de diferentes mezclas a base de: a) PVC/BuSt, b) PVC/DOP y c) PVC/PCL. PVC-A (Δ), PVC-C (□) y PVC-F (○).

b) *Distribución de polienos*: En la figura 28 se muestran los espectros UV-Visible de las mezclas de los polímeros PVC-A, PVC-F y PVC-C con el poliéster PCL.

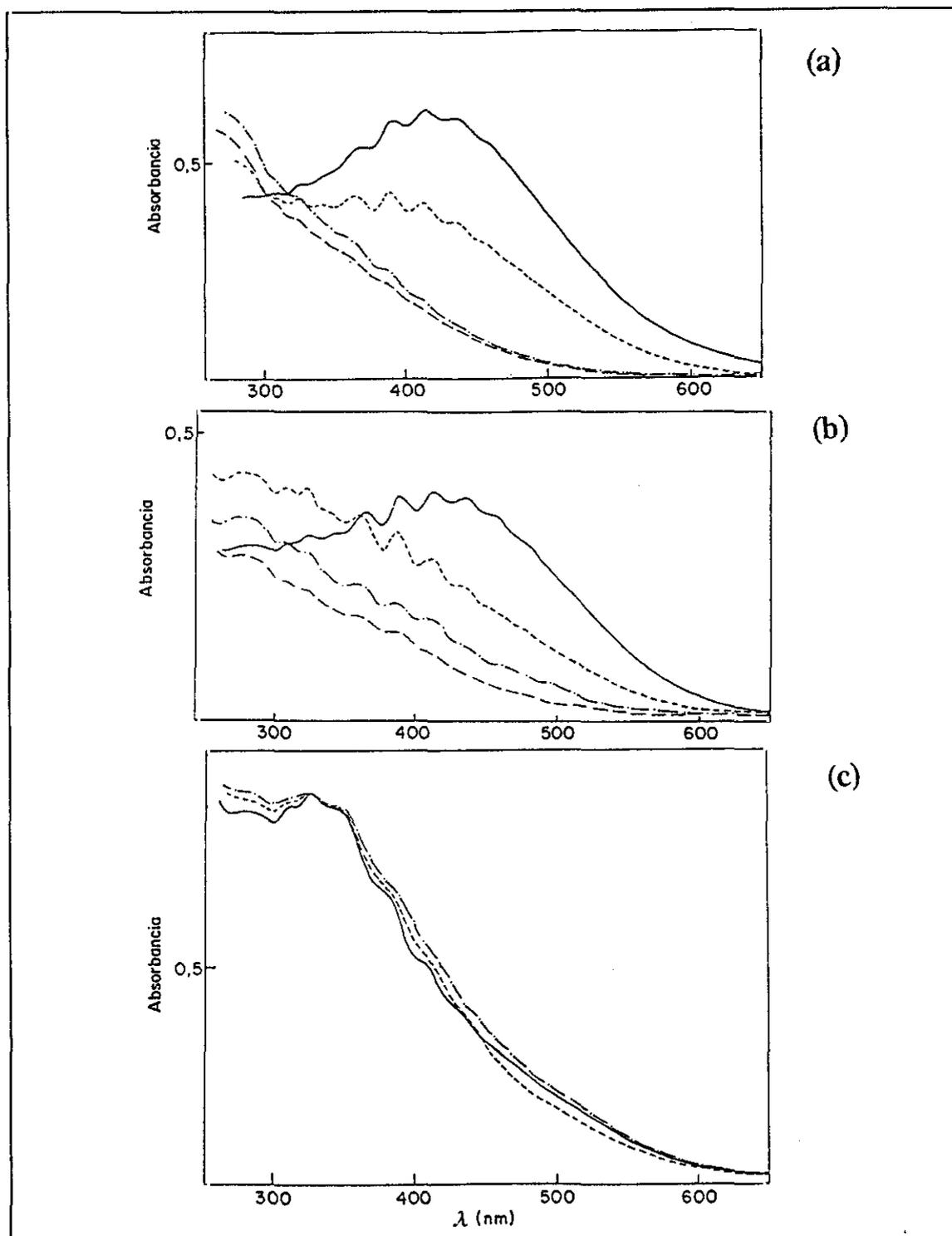


Figura 28: Espectros UV-Visible de mezclas de PCL y (a) PVC-A, (b) PVC-C y (c) PVC-F. (a) (—) PVC-A puro, (--) 6,1% molar de PCL, (-·-) 23,5% y (— —) 54,7%; (b) (—) PVC-C puro, (--) 1,7%, (-·-) 6,1% y (— —) 23,5%; (c) (—) PVC-F puro, (--) 6,1% y (-·-) 13,7%.

En esta figura se ve cómo la distribución de polienos correspondiente al PVC puro cambia en los PVC-C y PVC-A degradados en presencia de la PCL. Al ir enriqueciéndose la mezcla en poliéster, los polienos van siendo cada vez más cortos. La absorción alrededor de 400 nm, que corresponde a los polienos de siete a nueve dobles enlaces y que es característica de estos polímeros degradados, desaparece al añadir una pequeña cantidad de aditivo. Sin embargo, los espectros de las mezclas preparadas a partir del polímero PVC-F prácticamente no cambian, al igual que ocurre con sus velocidades de degradación.

Esta variación de la distribución y contenido en polienos se corresponde perfectamente con los cambios en la velocidad de degradación (Fig. 27). Se confirma de esta forma la relación entre el mecanismo de degradación y el contenido en estructuras -mmr- susceptibles de interacción con el aditivo, y se aportan nuevos datos sobre la correlación entre las últimas estructuras y la banda hacia 400 nm en el polímero degradado, tal y como se había propuesto en trabajos anteriores (47).

Por otra parte, y como se ha visto en apartados anteriores, la distribución de polienos del PVC degradado en mezclas con BuSt o DOP es muy parecida a la del PVC puro.

4.3.4 Conclusión

1. La adición de aditivos portadores de la función éster (de carácter polimérico o de bajo peso molecular) al PVC produce un efecto de estabilización del polímero que se manifiesta por la disminución de la velocidad de desprendimiento de cloruro de hidrógeno y por la formación de polienos cortos en detrimento de los largos que son propios de los polímeros puros (salvo en el caso de polímeros perfectamente bernouillianos).

2. Existe una correlación estrecha entre el grado de estabilización y el de estereoespecificidad de la interacción entre el aditivo y el PVC (capítulo 4.2). Cuanto mayor es la interacción específica con las estructuras -mmr- (terminales de secuencias isotácticas) mayor es la estabilización.

3. En consonancia con lo anterior, el grado de estabilización para un determinado aditivo aumenta de forma acusada con el contenido en isotacticidad del polímero. De hecho no hay estabilización en el caso de un polímero moderadamente sindiotáctico.

4. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo y los publicados por nuestro equipo sobre los mecanismos de degradación del PVC (45), la estabilización puede explicarse fácilmente por el bloqueo de conformaciones lábiles GTTG⁻ de la triada isotáctica en estructuras -mmr-, como consecuencia de interacciones específicas entre estas estructuras

y el aditivo.

5. Los resultados obtenidos constituyen un apoyo inequívoco a los mecanismos de degradación ampliamente desarrollados en nuestro grupo y a las tesis del mismo orden sobre el papel fundamental de las triadas isotácticas terminales de secuencias de la misma configuración (tetrada -mmr-) en los fenómenos de interacción PVC-aditivos, PVC-disolventes y PVC-poliésteres (capítulo 4.2) (28).

4.4 Relajación α dieléctrica

4.4.1 Introducción

Sin duda, el proceso más estudiado dentro de la dinámica molecular de los materiales amorfos es el de la transición vítrea. Al estudiar la relajación dipolar en esta región, se comprueba que el comportamiento de estos materiales no es tipo Debye. Un dieléctrico tipo Debye es un dieléctrico en el que existe un único tipo de dipolo que no interacciona con su entorno, lo que significa que hay un solo tiempo de relajación. Por el contrario, los polímeros amorfos muestran una distribución efectiva de tiempos de relajación ancha. Para explicar esta distribución puede suponerse la existencia de un gran número de procesos Debye (dipolos que no interaccionan con su entorno) con tiempos de relajación distintos o un único tiempo de relajación de dipolos acoplados con diferentes entornos. Este segundo caso viene descrito por la función Kohlraush-Williams-Watts (KWW), $\phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$, donde el exponente β representa la anchura de la distribución. Los polímeros en general presentan valores de β bajos, lo que significa que se trata de sistemas en los que los movimientos moleculares son altamente cooperativos. Entre los polímeros, el PVC (82) y algunas mezclas de elastómeros (81) muestran valores particularmente bajos del parámetro β .

En trabajos anteriores, Colmenero et al. y Millán et al. encontraron que el polímero modificado que se obtiene de la sustitución nucleófila del PVC con tiofenolato sódico en fundido, muestra valores del parámetro β sensiblemente superiores a los del PVC puro (157); así, una modificación del 0,7% conduce a valores del parámetro β similares a los que presentan otros polímeros. Es decir, la distribución de tiempos de relajación anormalmente ancha que presenta el PVC, se estrecha notablemente al modificar muy levemente el polímero.

Cuando la modificación del PVC se efectúa en fundido o en ciclohexanona, tiene lugar a través de un mecanismo estereoespecífico S_N2 , en el que sólo reaccionan las triadas finales de secuencias isotácticas no más cortas de una heptada y en conformación GTTG⁻ (158); cuando estas escasean comienzan a reaccionar triadas heterotácticas, en conformación GTTT; estas triadas son necesariamente las de la estructura mmr. Cuando la sustitución ocurre en disolventes más básicos, como por ejemplo en N-metilpirrolidona, la estereoespecificidad de la reacción es menor, y las triadas heterotácticas reaccionan desde el principio (28).

Las reacciones de modificación estereocontroladas permiten por lo tanto: i) eliminar estructuras mmr localizadas en el extremo de secuencias isotácticas; estas estructuras pueden estar en conformación GTGTTT (estable) o en conformación GTTG⁻TT (inestable y poco

frecuentes en el polímero de partida), y, aplicando los trabajos de nuestro laboratorio, es posible eliminar selectivamente, en primer lugar, las que están en la última conformación; y ii) variar el contenido en estructuras rrrr, localizadas en extremos de secuencias sindiotácticas, bien de forma concomitante con la eliminación de estructuras mmr o bien cuando la fracción de éstas correspondiente a secuencias isotácticas largas ha sido eliminada (28).

Ahora bien, las conformaciones GTTG⁻ y GTGT implicadas en la estructura mmr y la conformación GTTT (posible en las estructuras mmr y rrrr) presentan grandes diferencias en volumen libre, cuyo valor decrece en el orden GTTG⁻ > > GTGT > GTTT. Por otra parte, como se estudia en el capítulo 3.2 de esta tesis, las interacciones H⁺...Cl intercadena dependen fuertemente en intensidad y en naturaleza de estas estructuras, de forma que, a priori, puede afirmarse que la intensidad de la interacción decrece en el siguiente orden: GTTT > > GTGT > GTTG⁻.

Por lo tanto, la disponibilidad de muestras de PVC con microestructura perfectamente controlada constituye un camino, hasta ahora inexplorado, para aportar nuevos conocimientos susceptibles de explicar o al menos corroborar las correlaciones entre microestructura y el parámetro β derivadas de los trabajos antes mencionados (157). Esto justifica los trabajos de investigación emprendidos en el presente capítulo, en el que vamos a estudiar muestras sustituidas en metilpirrolidona y en ciclohexanona, con el fin de evaluar el efecto que sobre los parámetros característicos de la transición vítrea tiene la sustitución de estructuras -mmr- o -mr-.

Los movimientos moleculares en el proceso de la transición vítrea traen consigo cambios en las propiedades eléctricas y en las propiedades mecánicas, por lo que pueden estudiarse utilizando cualquier técnica que mida variaciones de estas propiedades. Nosotros hemos utilizado la espectroscopía dieléctrica en el dominio de la frecuencia, técnica con la que se ha medido el polímero PVC-A (Tabla 3, apartado 4.1.2) y muestras de PVC-A modificado en metilpirrolidona (CH1 y CH2) y en ciclohexanona (CX1 y CX2) (Tabla 4, apartado 4.1.2).

4.4.2 Experimental

Espectroscopía dieléctrica

Esta técnica consiste en determinar la corriente que circula por un condensador C_s , que contiene la muestra, al que se le aplica una tensión alterna que varía sinusoidalmente. El sistema consta de dos condensadores, uno en el que se coloca la muestra (C_s), cuya temperatura se puede variar, y otro de referencia (C_r), de capacidad comparable al anterior;

conectado en serie se encuentra un tercero (C_0), de capacidad muy superior a los dos anteriores (156).

Cuando la muestra sufre un proceso de relajación, aumenta su constante dieléctrica, lo que da lugar a un aumento de la intensidad de corriente, que se detecta en el condensador C_0 . Se determinan las componentes en fase y en cuadratura de la tensión que se detecta en C_0 respecto de la tensión aplicada y de este modo se obtiene la parte imaginaria y real de la capacidad del condensador C_s (o de la constante dieléctrica de la muestra) y las pérdidas dieléctricas.

Las frecuencias que se emplean están en el intervalo en el que la polarización orientacional de los dipolos es activa, es decir, aproximadamente entre 10 Hz y 10^5 Hz. La constante dieléctrica de la muestra puede medirse en función de la frecuencia y de la temperatura. El equipo empleado pertenece al Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Química de la Universidad del País Vasco (UPV) y ha sido descrito en otros trabajos (156).

Equipo experimental: La temperatura de la muestra se mide mediante un termopar de Ni-CrNi tipo K colocado en el interior del electrodo inferior cerca de la superficie de contacto con la muestra. El sistema de medida consta de un amplificador Lock-In EG&G Princeton Applied Research 5208 Lock-In Two-Phase Amplifier, un sistema de control y adquisición de datos Hewlett-Packard 3241 A y un ordenador Vectra Hewlett-Packard 9000 PC-308.

Preparación y medida de las muestras: Las muestras, en forma de pastillas de 12 mm de diámetro se preparan prensando 70 mg de la muestra en polvo en una prensa hidráulica Specac. Estas pastillas se colocan entre dos electrodos de aluminio y se introducen en la célula de medida que, tras haber sido evacuada, se llena de He para mejorar el control de la temperatura. Entonces, la muestra se termostatiza a la temperatura a la que se vaya a efectuar la primera medida.

Para estudiar la zona de la transición vítrea del PVC y del PVC modificado con tiofenolato sódico se han llevado a cabo medidas isotermales entre 320 K y 400 K, a 18 frecuencias diferentes comprendidas entre 5 Hz y 10^5 Hz. Se ha aplicado una diferencia de potencial de 5 voltios. La capacidad de los condensadores en serie y de referencia ha sido respectivamente de 1000 pF y 10 pF. La muestra se termostatiza a 400 K y entonces se mide la parte imaginaria C'' y la real C' de la capacidad del condensador de muestra, a cada una de las 18 frecuencias elegidas. A continuación se enfría la muestra cinco grados, se termostatiza y se vuelven a medir las componentes C'' y C' en todo el intervalo de frecuencias. De esta manera se obtienen registros como los que se muestran en la figura 29 (a) y (b).

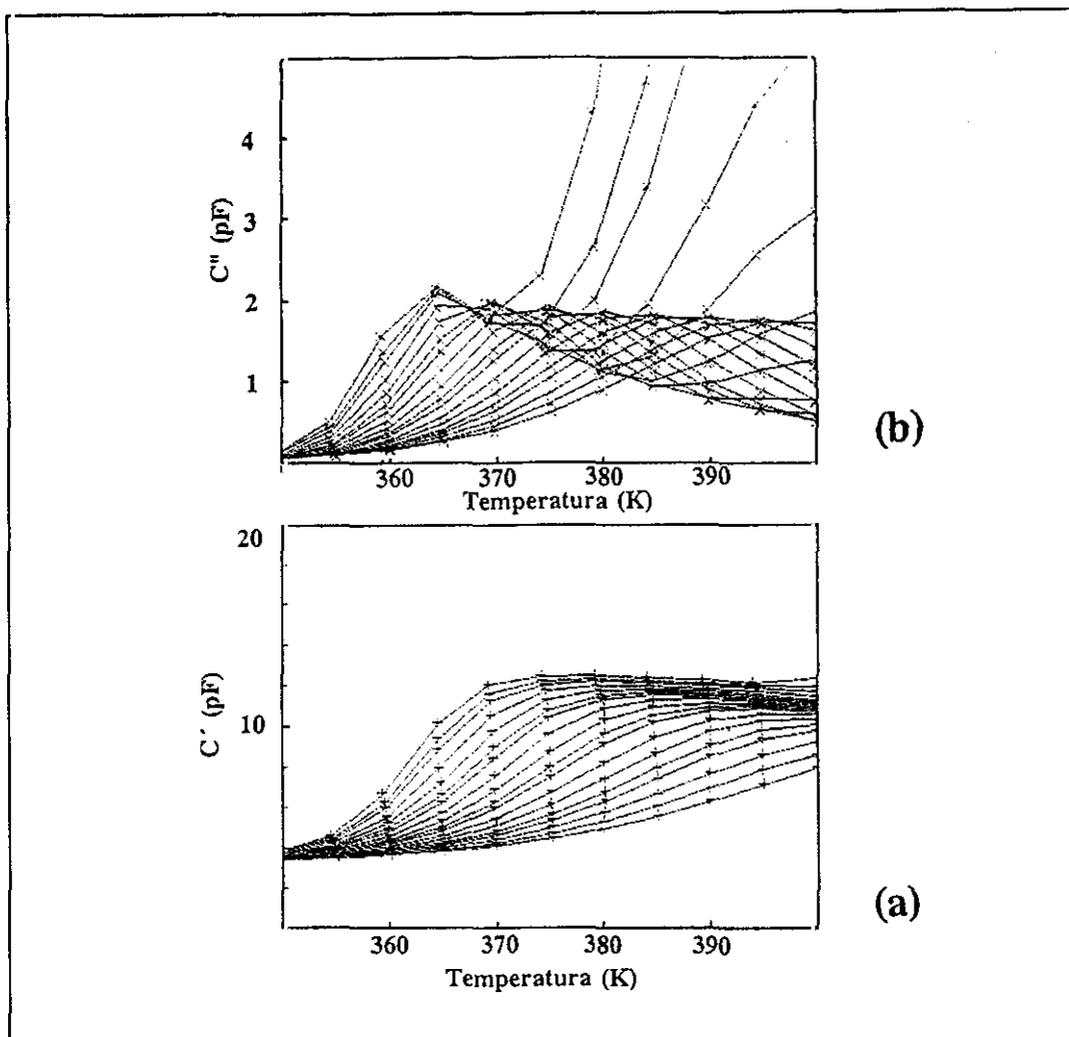


Figura 29: C' (a) y C'' (b) de la muestra CX1 medida entre 350 K y 400 K a distintas frecuencias.

4.4.3 Resultados y Discusión

Tratamiento de los datos

1) *Representaciones de Vogel-Fulcher*: Con los datos obtenidos se puede estudiar la variación con la temperatura de la frecuencia del máximo de la relajación (f_{\max}). Esta variación se ajusta a una función *Vogel-Fulcher* (Fig. 30):

$$f_{\max} = f_0 \cdot \exp[A/(T-T_0)] \quad [1]$$

De estos ajustes se obtienen los parámetros f_0 , A y T_0 (Tabla 11). El parámetro f_0 puede interpretarse como la frecuencia de un proceso de relajación "microscópico" a la que

el dipolo vibra sin necesidad de acoplarse con el entorno; el parámetro A es la energía de activación aparente de ese proceso de relajación microscópico y T_0 la temperatura a la que ocurriría la transición vítrea a una velocidad de enfriamiento infinitamente pequeña. Se puede determinar el tiempo de relajación observado, como $\tau = (2\pi f_{\max})^{-1} = w_{\max}^{-1}$, a cada temperatura.

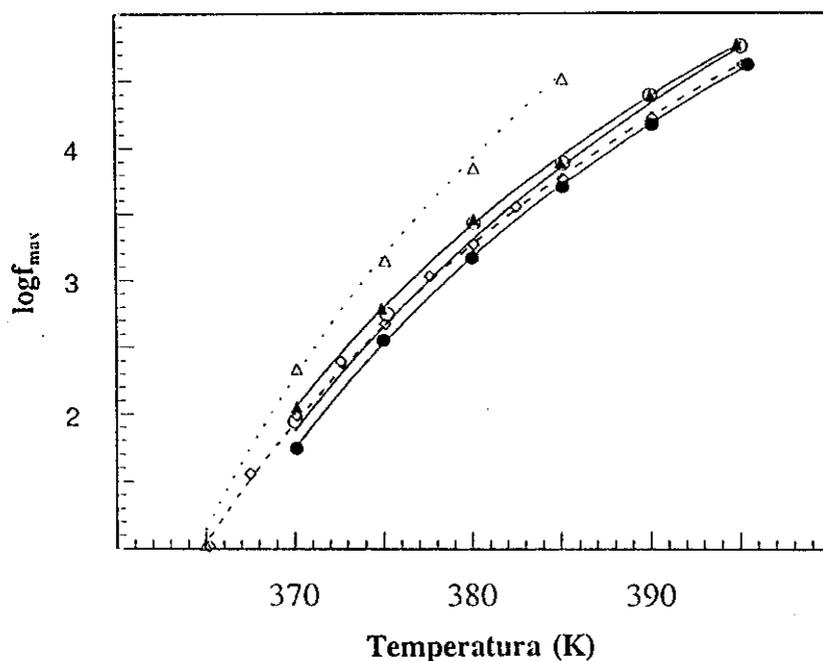


Figura 30: Representación Vogel-Fulcher del polímero PVC-A (Δ) y de las muestras CH1 (\blacktriangle), CH2 (\diamond), CX1 (\circ) y CX2 (\bullet).

Tabla 11: Parámetros del ajuste Vogel-Fulcher y frecuencia del máximo a 380K.

Muestra	Conversión (%)	$\log f_0$	A	T_0 (K)	w_{\max}^{-1} (s)
PVC-A	0,0	11,21	910,1	325,7	$2,0 \cdot 10^{-5}$
CH1	8,1	10,02	881,8	322,0	$6,0 \cdot 10^{-5}$
CH2	13,7	10,08	954,5	319,1	$8,7 \cdot 10^{-5}$
CX1	5,6	10,58	1019,6	319,1	$8,2 \cdot 10^{-5}$
CX2	12,5	9,83	863,3	323,7	$10,8 \cdot 10^{-5}$

2) *Curvas maestras:* Las curvas de relajación medidas a distintas temperaturas pueden

desplazarse horizontalmente, respecto de una que se toma como referencia, a lo largo de una escala logarítmica del tiempo, de manera que se superpongan dando una curva maestra. Estas curvas permiten estudiar el proceso en un intervalo de frecuencias mucho más amplio del que se ha medido. Esta superposición será posible si en el intervalo de temperaturas y frecuencias estudiado hay un único proceso de relajación; en caso contrario, como la dependencia con la temperatura será distinta para cada proceso, las curvas no podrán superponerse.

Si se representa la parte imaginaria de la capacidad, normalizada al valor que esta toma en el máximo (C''/C''_{\max}) frente al $\log f/f_{\max}$ para cada temperatura, se obtienen las curvas maestras (Fig. 31)

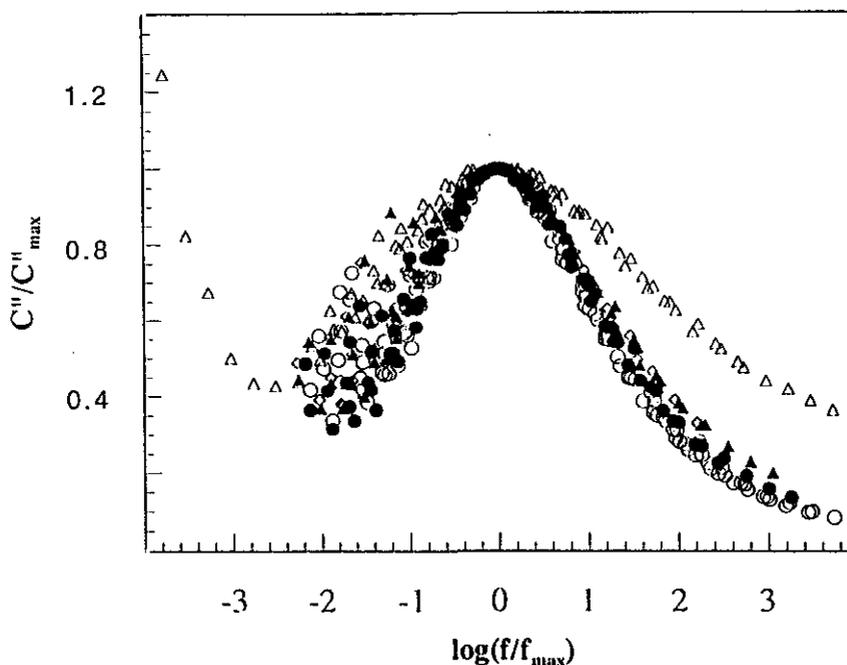


Figura 31: Curva maestra del PVC-A (Δ) y de las muestras modificadas CX1 (\blacktriangle), CX2 (\bullet), CH1 (\diamond) y CH2 (\circ).

Como se ve en la figura 31 existe una contribución de la conductividad a las pérdidas dieléctricas en la región de bajas frecuencias a temperaturas altas, que hay que tener en cuenta a la hora de ajustar los datos experimentales. En la región de bajas temperaturas a frecuencias altas puede haber también una contribución de la relajación β .

El comportamiento en la relajación de los líquidos formadores de vidrios en el dominio de la frecuencia responde a la función empírica de *Havriliak-Negami*:

$$\phi_{HN}^*(w) = 1/[1 + (i\omega\tau_H)^\alpha]^\gamma \quad [2]$$

donde w es la frecuencia, τ_H es un tiempo de relajación característico y α y γ son dos parámetros (parámetros de forma) que varían entre 0 y 1. Los datos experimentales se han ajustado utilizando los programas disponibles en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Química de la UPV. La función que se ajusta es:

$$C''(w) = (C_s - C_\infty) \text{Im}[-1/[1 + (i\omega\tau_H)^\alpha]^\gamma] + \sigma w^{-1}$$

σw^{-1} da cuenta de la contribución a $C''(w)$ de la conductividad. Cuando la curva maestra es aproximadamente simétrica, puede intentarse un ajuste en el que γ se considere función lineal de α (γ_c), de modo que se elimina uno de los parámetros del ajuste (87):

$$\gamma_c = 1 - 0.8121(1 - \alpha)^{0.387}$$

Tabla 12: Parámetro α obtenido del ajuste de las curvas maestras y valor de γ calculada.

Muestra	Conversión (%)	α	γ_c
PVC-A	0,0	0,4094	0,3376
CH1	8,1	0,5979	0,4292
CH2	13,7	0,6750	0,4743
CX1	5,6	0,5980	0,4292
CX2	12,5	0,6515	0,4599

Aplicación del modelo de acoplamiento de Ngai

Como se comentó en el capítulo 3.3, Ngai propone la existencia de un proceso de relajación microscópico de velocidad independiente del tiempo $W(T)$, que se ve modificado por un factor dependiente del tiempo $(w_c \cdot t)^{-n}$, que representa la complejidad del entorno, de manera que la velocidad de relajación que se observa ($W(t, T)$) depende del tiempo (157,77):

$$W(t, T) = W(T) \cdot (w_c \cdot t)^{-n}$$

El tiempo de relajación que se observa se relaciona con el tiempo de relajación del movimiento "primitivo" o microscópico del modelo de acoplamiento de Ngai (155):

$$\tau = [(1-n) \cdot w_c^n \cdot \tau_m]^{1/(1-n)}$$

donde τ es el tiempo de relajación medido, τ_m el tiempo de relajación microscópico y "n" el parámetro de acoplamiento de Ngai.

Por otra parte, este parámetro de acoplamiento "n", está relacionado con el exponente β de la ecuación de Kohlraush-Williams-Watts (KWW), de manera que $n=1-\beta$.

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau_{ww})^\beta]$$

Sin embargo nuestros resultados están obtenidos en el dominio de la frecuencia. Es necesario relacionar el parámetro β de la ecuación KWW y los parámetros α y γ de la ecuación de Havriliak-Negami si queremos estimar n. Se ha encontrado (87) una relación entre los parámetros derivados de una y otra función que es válida para resultados experimentales que pueden describirse utilizando ambas funciones:

$$\alpha\gamma = \beta^{1.23}$$

En la tabla 13 figuran los parámetros α , β y n, el tiempo de relajación observado y el tiempo de relajación microscópico a 380 K correspondientes a las muestras estudiadas; en las figuras 32 y 33 están representados los valores de β y τ en función de la conversión de cada una de las muestras.

Tabla 13: Parámetros de forma, tiempo de relajación microscópico (τ_m) y tiempo de relajación observado (τ) a 380 K.

Muestra	β	n	$\tau \cdot 10^5$ (s)	$\tau_m \cdot 10^9$ (s)
PVC-A	0,200	0,800	2,05	1,1
CH1	0,331	0,669	6,05	4,7
CH2	0,397	0,603	8,75	14,3
CX1	0,331	0,669	8,16	5,5
CX2	0,376	0,624	10,80	13,1

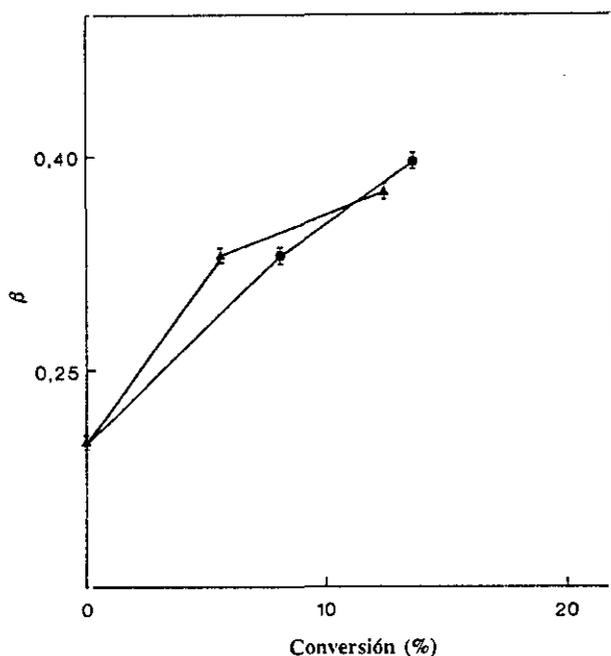


Figura 32: Variación de β con la conversión de muestras modificadas en CH (\blacktriangle) y MP (\bullet).

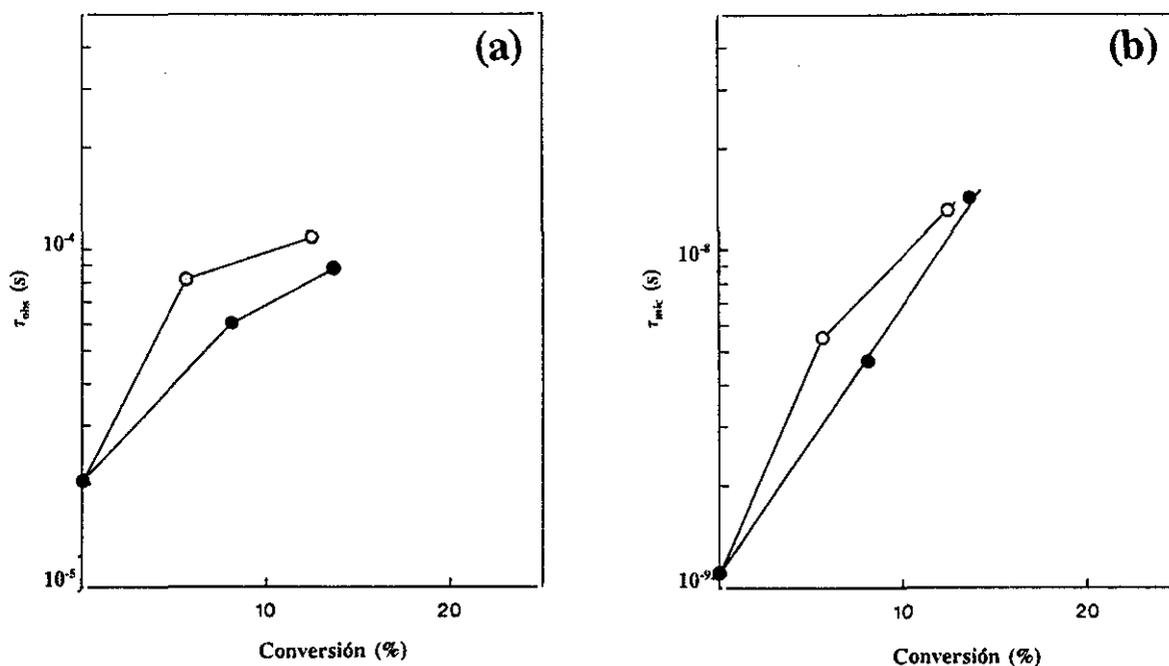


Figura 33: Tiempo de relajación observado (a) y tiempo microscópico (b) en función de la conversión para las muestras modificadas en CH (\circ) y en MP (\bullet).

Como se ha visto en la figura 31, la curva maestra del PVC es anormalmente ancha, lo que se traduce en un valor del parámetro β muy pequeño para lo que suele ser habitual

en los polímeros. El efecto de la sustitución, como se ve en las figuras 31-33, es aumentar el valor de β (Fig. 32) o estrechar la distribución de tiempos de relajación (Fig. 31) y aumentar los tiempos de relajación (Fig. 33).

Según el modelo de acoplamiento de Ngai, valores de β bajos indican un grado de cooperatividad elevado en los movimientos moleculares de la transición, es decir, las unidades que se mueven interaccionan fuertemente entre sí. La sustitución tiene un efecto muy importante sobre esa cooperatividad, que, como se observa en las figuras 32 y 33, es diferente según el disolvente en que se haya llevado a cabo la reacción de sustitución.

En las muestras sustituidas en metilpirrolidona, el incremento del parámetro β y de los tiempos de relajación es lineal en el intervalo de modificación medido (0% al 15%); en las sustituidas en ciclohexanona, tanto β como τ_m aumentan de manera más pronunciada en la muestra con menor grado de sustitución. Este segundo comportamiento es el que se había observado anteriormente para las muestras de PVC sustituidas en el estado fundido (157).

Desde el punto de vista fenomenológico se puede concluir que estos efectos de la sustitución estereoespecífica sobre el valor de los parámetros β y τ_m son atribuibles a la desaparición en la cadena de las configuraciones mmr. En efecto, se ha demostrado en nuestro laboratorio (28) que en el caso de la CH y hasta conversiones en torno al 7% sólo reaccionan estas estructuras, mientras que en MP reacciona la configuración rrmr desde el principio (es importante tener presente que mmr y rrmr son las configuraciones terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente). Otro punto crucial es el hecho, igualmente demostrado, (28) de que durante el proceso de absoluta estereoselectividad en CH, las estructuras mmr que reaccionan son preferentemente las asociadas a secuencias isotácticas largas, (de longitud igual o superior a la heptada). En el caso de la MP esta discriminación en la reacción es marcadamente inferior: no sólo tiene lugar la reacción por rrmr (aunque con menos frecuencia que por mmr) sino que la desaparición de configuraciones mmr adyacentes a secuencias isotácticas largas es considerablemente menos selectiva que en CH (28).

La consecuencia de lo anterior es obvia: el contenido en configuraciones mmr asociadas a secuencias isotácticas largas, a cualquier grado de sustitución y muy especialmente hasta conversiones del 7%, es inferior en el caso de las muestras modificadas en CH. Por consiguiente el comportamiento reflejado en las figuras 32 y 33 indica claramente la estrecha conexión entre los parámetros β y τ_m y dichas conformaciones específicas. Más aún, como se ha demostrado en nuestro laboratorio, la pequeña fracción de estructuras mmr ligadas a secuencias largas y bajo la conformación GTTG⁻TT resultante de la polimerización, son las primeras en reaccionar debido a la elevada reactividad de la conformación GTTG⁻ de la triada isotáctica. Desaparecida esta fracción, la reacción transcurre por las restantes configuraciones mmr, que adoptan la conformación GTGTTT estable. Dado que GTGT es inactiva en la

sustitución y que la reacción transcurre por la configuración *mmr*, es necesario el cambio conformacional $GTGTTT \rightleftharpoons GTTG\cdot TT$, que es más favorable en CH que en MP (es el factor determinante de la estereoespecificidad total observada en el primer disolvente) (28). Estos resultados permiten avanzar en nuestra conclusión anterior: β y τ_m aumentan porque desaparecen estructuras *mmr*, pero este efecto es mayor cuando la conformación de *mmr* es $GTG\cdot TT$, y para las restantes configuraciones *mmr*, cuando la secuencia isotáctica asociada es larga.

En cuanto a la naturaleza del cambio microestructural inherente a la reacción de sustitución por *mmr* y a la desaparición subsiguiente de esta estructura hay que señalar que, tomando como referencia la pentada *mmmr*, se trata de la transformación de una secuencia contenida en 3 o 4 planos diferentes (según que su conformación sea $GTGTTG\cdot TT$ o $GTGTGTTT$ respectivamente), en una secuencia de conformación $GTTTTTTT$, que con excepción de un grupo metilénico en su extremo, ocupa un solo plano (2) (Fig. 1).

Establecida la conexión fenomenológica entre el parámetro β y el contenido en configuraciones *mmr* asociadas a secuencias isotácticas largas, el paso siguiente consiste en obtener datos o conocimientos que expliquen el mecanismo del movimiento local y clarifiquen el sentido físico del parámetro β . En esta línea se investiga en nuestro laboratorio aprovechando la posibilidad de disponer de polímeros-modelo de microestructura bien definida. En base a los resultados hasta ahora obtenidos sobre la influencia del medio de reacción (sustitución nucleófila) en el grado de estereoespecificidad y sobre la conexión entre configuración local y fenómenos de interacción (capítulo 4.2) es posible avanzar algunas hipótesis al respecto.

Las estructuras *mmr* al final de secuencias isotácticas largas pueden considerarse como puntos de discontinuidad estructural en la cadena. Las interacciones intercadena en el entorno de *mmr* son presumiblemente de naturaleza distinta. Por la secuencia isotáctica deben predominar las interacciones donador-aceptor, más que enlace de hidrógeno sucesivos. En el capítulo 4.2 se han discutido estos conceptos en relación con la microestructura molecular del polímero. Es sabido que la energía de enlaces de hidrógeno sucesivos puede llegar a superar a la energía de un enlace covalente. La probabilidad de su existencia en el entorno de *mmr* a continuación de la diada *r* es considerable en un polímero atáctico, aunque el número de puentes de hidrógeno sucesivos sea reducido (no abundan las secuencias sindiotácticas largas).

Por otra parte, la intensidad de la interacción intercadena por la secuencia isotáctica asociada a *mmr* es muy inferior (capítulo 4.2). Por lo tanto, la estructura *mmr* se encontraría entre dos segmentos de cadena, implicados en sus respectivas interacciones intercadena y por consiguiente con grados de movilidad potencial sensiblemente diferente. Ello favorecería la existencia de estructuras *mmr* con conformación intermedia entre las dos conformaciones ex-

tremas GTGTTT y GTTGTT y susceptibles de experimentar un movimiento rotacional, a temperaturas bajas, hacia la conformación más próxima. Se trataría por lo tanto de un movimiento de isomerización conformacional parcial. Según esta hipótesis el valor del parámetro β del PVC estaría relacionado con la restricción del movimiento de mmr resultante de las interacciones intermoleculares a ambos lados de la misma, de energía y naturaleza muy diferentes.

El efecto del disolvente o del agente de interacción sobre la reactividad de la estructura mmr en las reacciones de sustitución en solución o estado fundido, ampliamente estudiado en nuestro laboratorio, apoyan sólidamente nuestras hipótesis.

4.5 Relajación β : Antiplastificación

4.5.1 Introducción

Como se ha indicado en el apartado 2.4, la adición de pequeñas cantidades de un plastificante al PVC produce una disminución progresiva de la intensidad de la relajación β y un aumento del módulo elástico, fenómeno conocido como antiplastificación. La naturaleza de este fenómeno y su mecanismo a nivel molecular son desconocidos, al mismo tiempo que constituyen un tema de investigación de primer orden. Las propiedades físicas y en particular la fragilidad o ductilidad del material dependen directamente de esta relajación.

Recientemente algunos autores han apuntado la posibilidad de que la antiplastificación sea consecuencia de una interacción fuerte entre el plastificante y las estructuras locales de cadena responsables del movimiento que da lugar a la relajación β . Esta interacción inmovilizaría dichas estructuras locales impidiendo su movimiento. Esta hipótesis ha ido cobrando fuerza, aunque el desconocimiento de la verdadera naturaleza de las estructuras responsables de los movimientos implicados en la relajación hace que no se haya podido progresar en el conocimiento del fenómeno y menos aún en su fundamento a nivel molecular.

Los resultados obtenidos en nuestro laboratorio sobre el carácter estereoespecífico de las reacciones de sustitución nucleófila del PVC han permitido obtener polímeros-modelo con microestructura controlada, entendiéndose por tal las configuraciones locales mmm y rrrm y sus conformaciones correspondientes. Estas configuraciones son las estructuras localizadas necesariamente en los extremos de secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente.

Partiendo de estos estudios y de los polímeros-modelo preparados hemos podido demostrar en los apartados 4.2 y 4.3 de esta Tesis la estrecha relación existente entre dichas estructuras, en particular la tetraada isotáctica mmm, y los fenómenos de interacción y de degradación de mezclas a base de PVC.

De estos resultados, y dentro del propósito general de esta Tesis, arrancan las investigaciones del presente capítulo. En él se pretende demostrar que la tetraada mmm, y probablemente la secuencia isotáctica a ella asociada, es responsable de la relajación β y por lo tanto de la antiplastificación. Con este fin hemos estudiado: i) la evolución de β de un polímero (PVC-B, Tabla 3, apartado. 4.1.2 y las muestras NC, NB1, NB2 y ND, Tabla 4, apartado. 4.1.2) con el contenido en estructuras mmm y rrrm controlado mediante la referida reacción de sustitución nucleófila con tiofenolato sódico en disolución, ii) la evolución de β de las mezclas de PVC-B y PVC-C (Tabla 3, apartado. 4.1.2) con ésteres y poliésteres y iii) la evolución de β del PVC-B y las muestras NC y NB2 en presencia de DOP.

Según la literatura, la supresión de la relajación β no depende del tipo de plastificante, mientras que el aumento del módulo de elasticidad depende mucho de la bondad de éste (90, 93,95), de modo que cuanto mejor es el plastificante menor es el aumento del módulo. Aunque el fenómeno de la antiplastificación está caracterizado tanto por la disminución de la intensidad de la relajación como por el aumento del módulo elástico, nosotros nos ocuparemos sólo de la desaparición de la relajación β , ya que por ser independiente del tipo de plastificante parece estar más relacionada con los cambios producidos en la estructura del PVC y no con las propiedades que pueda introducir el plastificante.

4.5.2 Experimental

Análisis Termomecanodinámico

Una de la técnicas empleadas en la medida de propiedades dinamomecánicas es el Análisis Termomecanodinámico (DMTA), que permite obtener el módulo elástico complejo del material y el amortiguamiento a varias frecuencias en función de la temperatura o realizar medidas isothermas en función de la frecuencia. La muestra sufre un esfuerzo, en forma de torque, flexión o tensión, de amplitud pequeña, que varía sinusoidalmente con el tiempo. Si el material es perfectamente elástico, toda la energía mecánica que se le aplique se transforma en energía potencial que se recupera. Si el material se comporta como un líquido, la energía se disipa en su mayoría en forma de calor y no se almacena. Si se trata de un material viscoelástico ambos comportamientos están presentes, y al aplicar un esfuerzo sinusoidal, la deformación resultante será también sinusoidal (si el esfuerzo es suficientemente pequeño como para que el comportamiento sea lineal) pero estará desfasada respecto del esfuerzo (159,162). Este desfase es consecuencia del tiempo necesario para que ocurra la reorganización molecular y se relaciona con los fenómenos de relajación (163).

A la temperatura y frecuencia a la que el material sufre una relajación, la componente real del módulo elástico E' (módulo de almacenamiento) disminuye acusadamente y la parte imaginaria E'' (módulo de pérdida) muestra un máximo. La tangente de pérdida (E''/E'), que representa el desfase entre esfuerzo y deformación, también atraviesa un máximo aunque a temperaturas algo superiores que el módulo de pérdida.

Equipo: Las medidas dinamomecánicas se han llevado a cabo en un Analizador Termodinamomecánico de Polymer Laboratories DMTA MK II en el que se pueden seleccionar frecuencias entre 0,01 Hz y 200 Hz y temperaturas entre -150°C y 250°C . El modo de operación del equipo se basa en el principio general de medidas mecánicas de oscilación forzosa en tracción. La muestra se coloca entre las mordazas situadas en el interior de la cámara de temperatura, en el cabezal del equipo. Esta mordaza está unida a un transductor de desplazamiento y a un generador de ondas sinusoidales, de manera que la

tensión que se produce es proporcional a la corriente alterna con que se alimenta este generador. La probeta se mantiene con una fuerza estática determinada, para evitar que se formen bucles (160,161).

Preparación y medida de las muestras: Se han preparado películas por compresión, en una prensa de laboratorio Collin, a 1MPa de presión. La temperatura, alrededor de 120°C, y el tiempo, aproximadamente 5 min, han sido en cada caso los mínimos necesarios para evitar la degradación térmica del PVC. De estas películas se han cortado probetas con un troquel de 2,2 mm de anchura. La longitud al colocar entre las mordazas del DMTA ha sido aproximadamente 6 veces la anchura de la probeta (Tabla 14). Estas se han medido entre -120°C y 100°C, a 1 Hz, 3 Hz y 10 Hz, con una velocidad de calentamiento de 2°C·min⁻¹.

Se han preparado cuatro series de muestras, cuyas características figuran en la tabla 14: i) PVC-B plastificado con cantidades crecientes de DOP (BA1, BA2 y BA3) y de StBu (BB1 y BB2), ii) PVC-B modificado con tiofenolato sódico (NC, NB1, NB2 y ND, tabla 4 apartado 4.1.2), iii) PVC-C mezclado con los poliésteres PEA (CA1 y CA2) y PCL (CB1 y CB2) y iv) las muestras NC (A) y NB2 (B) plastificadas con un 2,5% en peso de DOP.

Tabla 14: Características y dimensiones (E=espesor, A=anchura, L=longitud) de las probetas preparadas para el DMTA. χ =fracción molar de aditivo, C=conversión

Tabla 14a

Muestra	χ	E (μm)	A (mm)	L (mm)
PVC-B	-	117,7	2,2	12,4
BA1	0,004	145,0	2,2	15,1
BA2	0,008	168,7	2,2	10,5
BA3	0,017	133,0	2,2	12,8
BB1	0,010	129,7	2,2	11,6
BB2	0,031	124,8	2,2	11,4

Tabla 14b

Muestra	C (%)	E (μm)	A (mm)	L (mm)
NC	1,3	135,5	2,2	10,4
NB1	3,4	143,0	2,2	10,9
NB2	11,0	108,5	2,2	10,6
ND	20,7	145,7	2,2	13,8

Tabla 14c

Muestra	χ	E (μm)	A (mm)	L (mm)
PVC-C	-	130,1	2,2	13,2
CA1	0,019	129,7	2,2	12,9
CA2	0,083	117,7	2,2	12,6
CB1	0,017	170,0	2,2	13,3
CB2	0,057	186,0	2,2	14,3

Tabla 14d

Muestra	C (%)	E (μm)	A (mm)	L (mm)
A	1,3	111,4	2,2	13,2
B	11,0	108,8	2,2	13,6

4.5.3 Resultados y Discusión

Efecto de la modificación sobre la relajación β de PVC

Los polímeros modificados empleados en este apartado están caracterizados en la tabla 4 del apartado 4.1.2 y en la tabla 14b de este mismo capítulo. El polímero NC, obtenido por reacción de sustitución con tiofenolato sódico en disolución de ciclohexanona, está modificado en un 1,3%. A esta conversión sólo han sido sustituidos los átomos de cloro de la triada mm localizada al final de secuencias isotácticas (tetra d mmmr). Lo mismo ocurre con el polímero NB1 (3,4% de conversión). En las muestras NB2 (11%) y ND (20,7%) se sustituyen triadas mm al final de secuencias isotácticas (-mmr-) y triadas heterotácticas localizadas en el extremo de secuencias sindiotácticas rmmr (25).

Como se ve en las figuras 34 y 35 al aumentar el grado de modificación del PVC el máximo de la relajación β se desplaza a menores temperaturas, a la vez que disminuye su intensidad. En cuanto al módulo de almacenamiento E' , el de las muestras modificadas al 1,35% y 3,4% es igual en todo el intervalo de temperaturas al del polímero PVC-B, mientras que por encima de esos porcentajes, al aumentar el grado de modificación disminuye el módulo elástico respecto al del polímero puro.

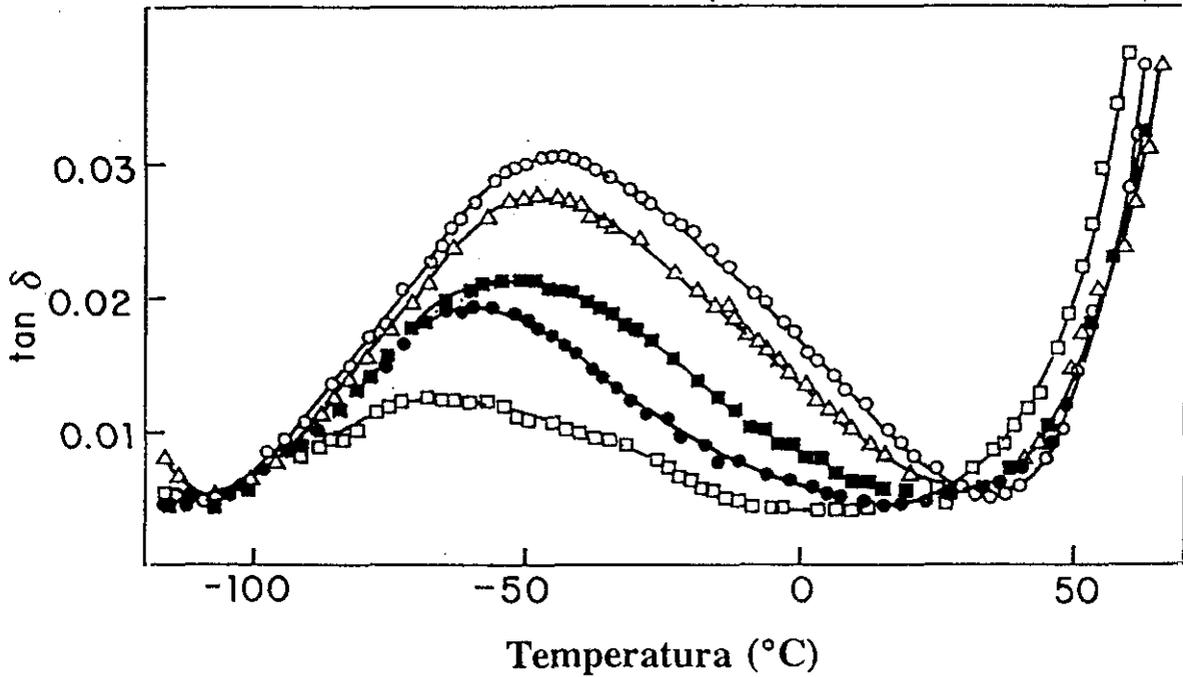


Figura 34: Tangente de pérdida ($f=3\text{Hz}$) de la relajación β en PVC puro (\circ) y modificado con tiofenolato sódico al 1,35% (Δ), 3,4% (\blacksquare), 11% (\bullet) y 20,7% (\square).

Tabla 15: Posición (K) e intensidad de $\text{tg}\delta$ (3 Hz) de la relajación β de PVC modificado con tiofenolato sódico.

Muestra	Conversión(%)	Tmax (K)	Imax ^(b) (%)	Area ^(a) (%)
PVC-B	0,00	226,6	100,0	100,0
NC	1,35	224,1	85,3	75,0
NB1	3,40	222,0	77,0	58,4
NB2	11,0	214,4	63,5	44,8
ND	20,7	206,3	46,3	25,4

(a) En % respecto de la del polímero PVC-B sin modificar, área calculada por pesada.

(b) Intensidad del máximo en % respecto de la del polímero PVC-B sin modificar.

El área de la relajación disminuye más deprisa que la intensidad del máximo, ya que la relajación desaparece asimétricamente desde el lado de temperaturas mayores. Como se

ve en la tabla 15 cuando la intensidad del máximo es aproximadamente la mitad que la del PVC puro, el área es un cuarto.

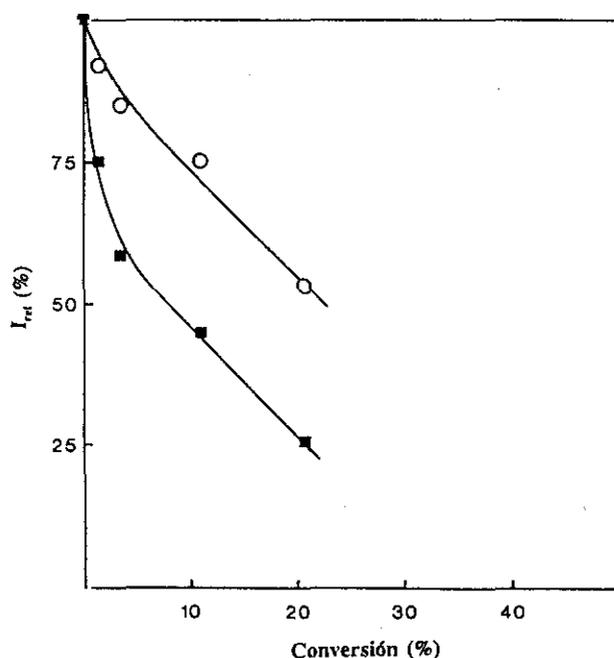


Figura 35: Área (■) e intensidad (O) del máximo de $tg\delta$ (3 Hz) del polímero PVC-B en función del grado de modificación.

Lo que interesa resaltar de los resultados de la figura 35 es el hecho de que la intensidad de la relajación β decrece drásticamente con el grado de sustitución hasta una conversión dada, a partir de la cual la disminución es visiblemente menor. Este cambio de pendiente indica la presencia de dos procesos en la modificación del polímero, con diferente efecto sobre el valor de la relajación β . La prolongación de la recta del primer periodo hasta $I_{\beta} = 0$ indica que de continuar el primer proceso, la relajación β desaparecería alrededor del 7% de conversión. Como se ha demostrado recientemente, hasta esta conversión sólo han reaccionado estructuras mmr adyacentes a secuencias isotácticas largas. Ello sugiere claramente la correlación entre estas estructuras y la relajación β . Dado que a conversiones superiores al 7% la reacción transcurre conjuntamente por las restantes estructuras mmr y rrmr, el comportamiento en el segundo periodo de la figura 35 se puede interpretar razonablemente como una consecuencia de la menor participación de la estructura mmr en la reacción. Sin embargo, no se puede descartar el posible efecto de la longitud de la secuencia isotáctica asociada a mmr sobre la relajación β . En efecto, a grados de sustitución superiores al 7%, la longitud de esta secuencia disminuye progresivamente en las estructuras mmr reaccionantes (25).

Los resultados de la figura 36 muestran lo que acabamos de comentar. En ella se representa la evolución de la posición del máximo del módulo de pérdida E'' de la relajación, medida a 3 Hz y 10 Hz.

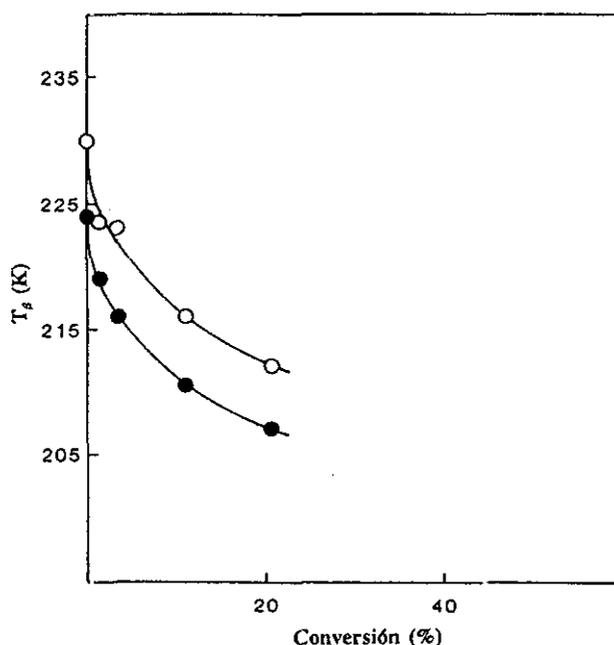


Figura 36: Posición (K) del módulo de pérdida de la relajación β a 3 Hz (●) y 10 Hz (○).

Claramente el máximo se desplaza hacia temperaturas menores, no porque se desplace la relajación, sino más bien porque la supresión de β ocurre desde la región de temperaturas altas. Obsérvese que tiene lugar una brusca disminución inicial de la temperatura del máximo (hasta aproximadamente el 7%) que tiende a suavizarse al aumentar el grado de sustitución. El desplazamiento del máximo de la relajación β hacia temperaturas menores al plastificar el PVC ha sido relacionado en la literatura con el número de unidades involucradas en el movimiento de la relajación β (95).

Los resultados de la figura 36 podrían corroborar esta afirmación, ya que, como acabamos de mostrar, a medida que el grado de sustitución aumenta, la longitud de la secuencia isotáctica asociada a las estructuras mmr disminuye (25). En resumen, los anteriores resultados demuestran que la desaparición de estructuras mmr de la cadena por sustitución específica conduce a la disminución concomitante de la intensidad de la relajación β . Este efecto parece ser tanto mayor cuanto más larga es la secuencia isotáctica asociada a dichas estructuras.

Relajación β de PVC en mezclas con aditivos y poliésteres

En las mezclas PVC/plastificante es más difícil estudiar la supresión de la relajación β , ya que la relajación α aparece a temperaturas más bajas a medida que aumenta la proporción de aditivo en la mezcla. La región de baja temperatura de la relajación α y la de alta temperatura de la relajación β interfieren, de manera que no es posible cuantificar la desaparición de esta última en muchos de los casos (figs. 37-39). En las mezclas en las que esto no ocurre, es decir, en las que la proporción de aditivo o poliéster es muy pequeña, es posible hacer una determinación aproximada de la intensidad del máximo de la tangente de pérdida.

Se han preparado mezclas del polímero PVC-B con DOP y StBu, y del polímero PVC-C con PCL y PEA. Como se recordará la adición de estos compuestos al PVC conduce a máximos de estabilidad térmica y forman mezclas con el PVC en las que se observan desplazamientos de las bandas IR de absorción $\nu(\text{C}=\text{O})$ (apartados 4.2 y 4.3). Estos efectos han sido explicados como consecuencia de la interacción específica entre el aditivo y las estructuras mmr del polímero; de ahí el interés del estudio de la relajación β del PVC en estas mezclas para poder llegar a una posible interpretación del mecanismo molecular de esta relajación.

Los resultados DMTA de las mezclas de PVC-B con StBu y DOP aparecen en las figuras 37 y 38.

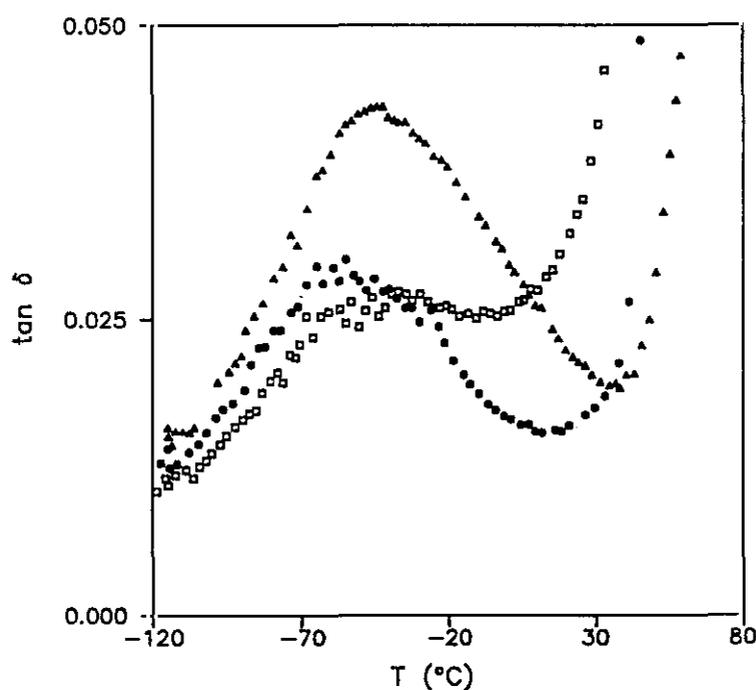


Figura 37: Tangente de pérdida de la relajación β (3 Hz) del PVC-B puro (\blacktriangle) y en mezclas con StBu de fracción molar 0,01 (\bullet) y 0,031 (\square).

En ambos casos se observa un efecto similar al de la sustitución (Fig. 34): se produce una disminución de la intensidad de la relajación y un desplazamiento del máximo hacia temperaturas inferiores. En el caso del StBu es de destacar la acusada disminución de β cuando la fracción molar de estearato en la mezcla es 0,01 (muestra BB2) y el hecho de que a concentraciones superiores esta disminución es más suave. La variación observada en la mezcla BB2 (fracción molar de estearato 0,031) parece ser más debida a la incursión de la cola de baja temperatura de la transición vítrea, que a un cambio en la relajación β .

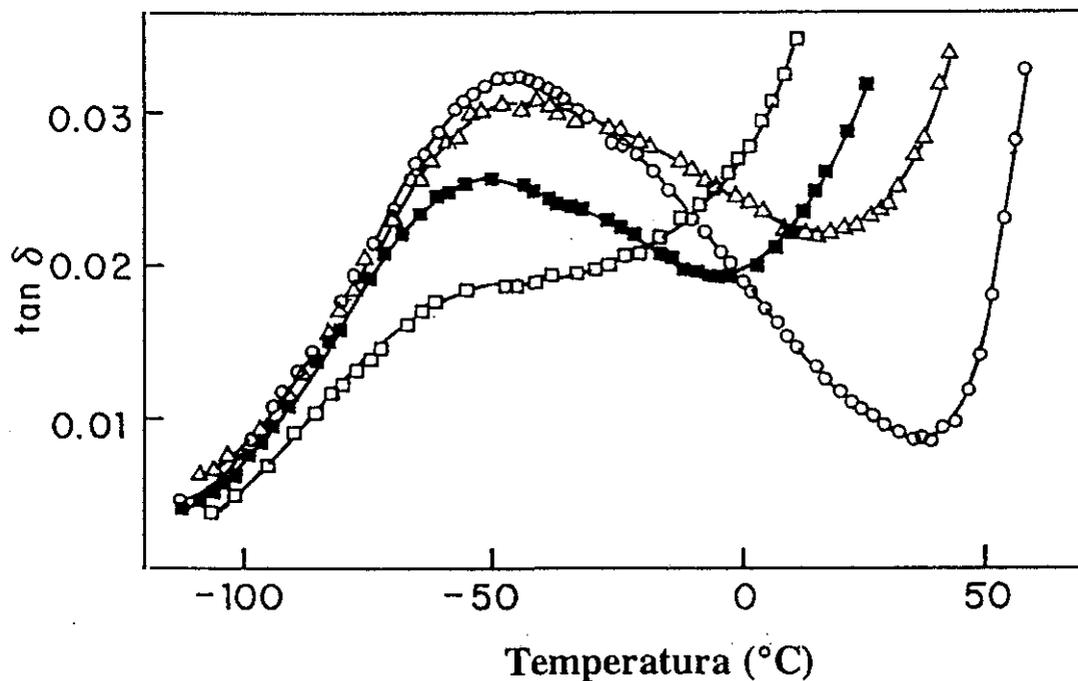


Figura 38: Tangente de pérdida de la relajación β (3 Hz) del PVC-B puro (\square) y en mezclas con DOP de fracción molar 0,004 (Δ), 0,008 (\blacksquare) y 0,017 (\circ).

En el caso de las mezclas con DOP (Fig. 38), el efecto sobre β es cualitativamente similar. A diferencia del StBu, la influencia de la disminución de la T_g sobre la región de altas temperaturas de la relajación β es apreciable desde concentraciones de DOP muy bajas. Es sabido que el DOP es un buen plastificante del PVC, mientras que el StBu prácticamente no produce plastificación. Esta circunstancia pone de relieve el significado evidente de la similitud del comportamiento de las mezclas PVC-StBu con el del polímero sustituido (Figs. 34 y 37).

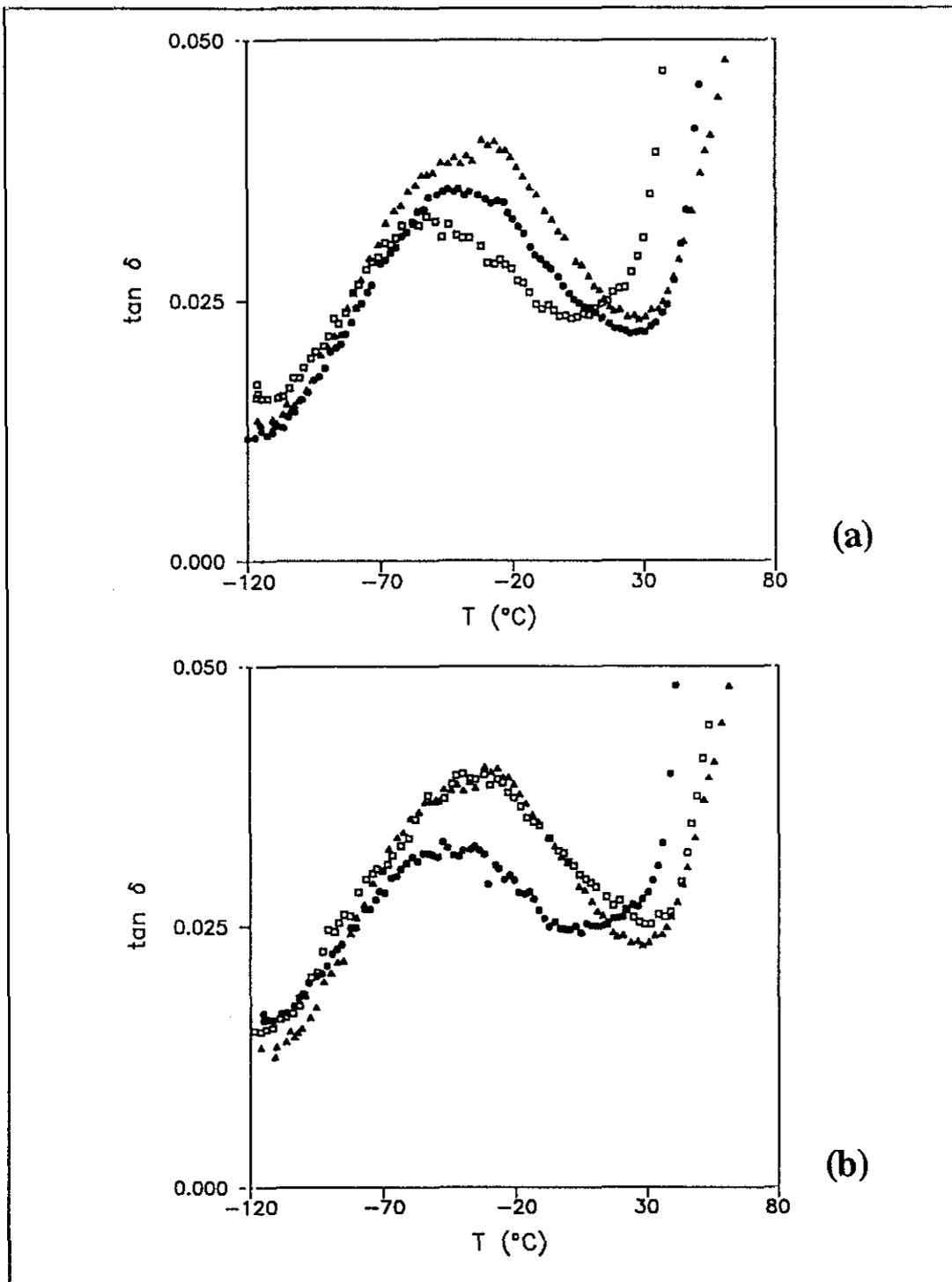


Figura 39: Tangente de pérdida (3 Hz) de la relajación β del PVC-C puro (\blacktriangle) y en mezclas con (a) PCL de fracción molar 0,017 (\bullet) y 0,057 (\square) y (b) con PEA de fracción molar 0,019 (\square) y 0,083(\bullet).

En un intento de evaluar de forma cualitativa los resultados anteriores hemos representado el valor de la intensidad del máximo de la relajación en función de la concentración de aditivo (Fig. 40). Esta representación tiene valor semicuantitativo debido

Los resultados obtenidos en el apartado 4.3 sobre el efecto estabilizante de pequeñas cantidades de aditivo, junto con la relación entre la conformación GTTG⁻ en triadas isotácticas y la labilidad térmica del PVC según trabajos anteriores (49,50,52), son pruebas adicionales de la correlación anterior entre supresión de la relajación β y la interacción específica con las secuencias mmr.

Finalmente, y en concordancia con lo estudiado en los apartados 4.2 y 4.3, el comportamiento del PEA (Figs. 39 y 40) es la respuesta a la falta de especificidad configuracional en la interacción de este aditivo con el PVC, lo que por otra parte explica la poca compatibilidad entre estos dos polímeros. Por lo que respecta al DOP, su acción sobre la relajación β (Figs. 38 y 40) en comparación con la PCL concuerda igualmente con su estereoespecificidad en la interacción, moderadamente superior a la de aquella.

Relajación β del PVC modificado y plastificado con DOP

Los resultados anteriores muestran que el efecto sobre la relajación β de la sustitución específica a través de estructuras mmr es similar al que se observa en mezclas de PVC con aditivos muy compatibles. Teniendo en cuenta que esta compatibilidad se basa en la interacción específica con estructuras mmr del polímero (apartado 4.2) se puede concluir que esta interacción es la causa del fenómeno de antiplastificación que se observa en las mezclas.

En nuestra búsqueda de datos experimentales adicionales en favor de esta conclusión hemos querido observar el efecto de la plastificación sobre la relajación β de dos muestras de polímero sustituido a conversiones del 1,3% y 11%. Con este fin hemos comparado registros DMTA de estas muestras antes y después de la incorporación de un 2,5% en peso de DOP. Los resultados aparecen en la figura 41, donde se ha incluido igualmente el polímero sin modificar.

De la observación de estos resultados se deduce que la plastificación del PVC después de haber eliminado parcialmente estructuras mmr por sustitución nucleófila selectiva, conduce a una disminución de la intensidad de la relajación, en el mismo sentido en que lo produce la sustitución, independientemente del grado de conversión, lo que corrobora el papel de la estructura mmr en el mecanismo de dicho cambio de la relajación β .

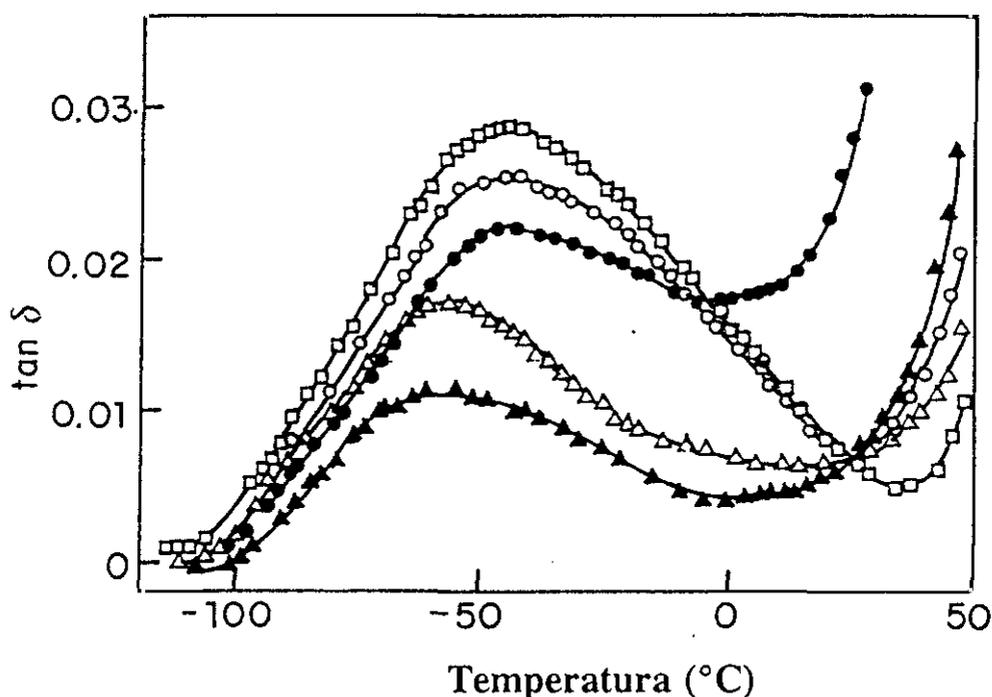


Figura 41: Tangente de pérdida (3 Hz) de la relajación β del polímero PVC-B (\square), NC (\circ), NB2 (\triangle) y NC (\bullet) y NB2 (\blacktriangle) plastificadas con un 2,5% en peso de DOP.

4.5.4 Conclusión

Los resultados obtenidos en el presente estudio constituyen una nueva explicación del fenómeno de la antiplastificación. Se demuestra, en efecto, que la eliminación de estructuras mmr del PVC, bien por vía química, bien por complejación a través de una fuerte interacción con determinados aditivos poliméricos o de bajo peso molecular, da lugar al mismo comportamiento de la relajación β . Ello permite asociar este fenómeno, denominado antiplastificación, a la inmovilización de estructuras mmr en el polímero por su interacción con el plastificante. Por otra parte, nuestros resultados aportan nuevos conceptos sobre la raíz microestructural del movimiento local responsable de la relajación β .

4.6 Envejecimiento físico

4.6.1 Introducción

La entalpía de un polímero que se encuentra a una temperatura inferior a la de su transición vítrea evoluciona con el tiempo, decreciendo y aproximándose a su valor de equilibrio (Fig. 42a, tramo 1-2). Si el polímero se calienta, su entalpía aumenta en la forma característica de sólido (tramo 2-3) hasta que las cadenas tienen movilidad suficiente para alcanzar la configuración amorfa de equilibrio, lo que ocurre con la correspondiente absorción de calor (tramo 3-4) (167). Este es el origen del pico endotérmico (Figura 42b) que se observa en la zona de la T_g en las calorimetrías de polímeros envejecidos.

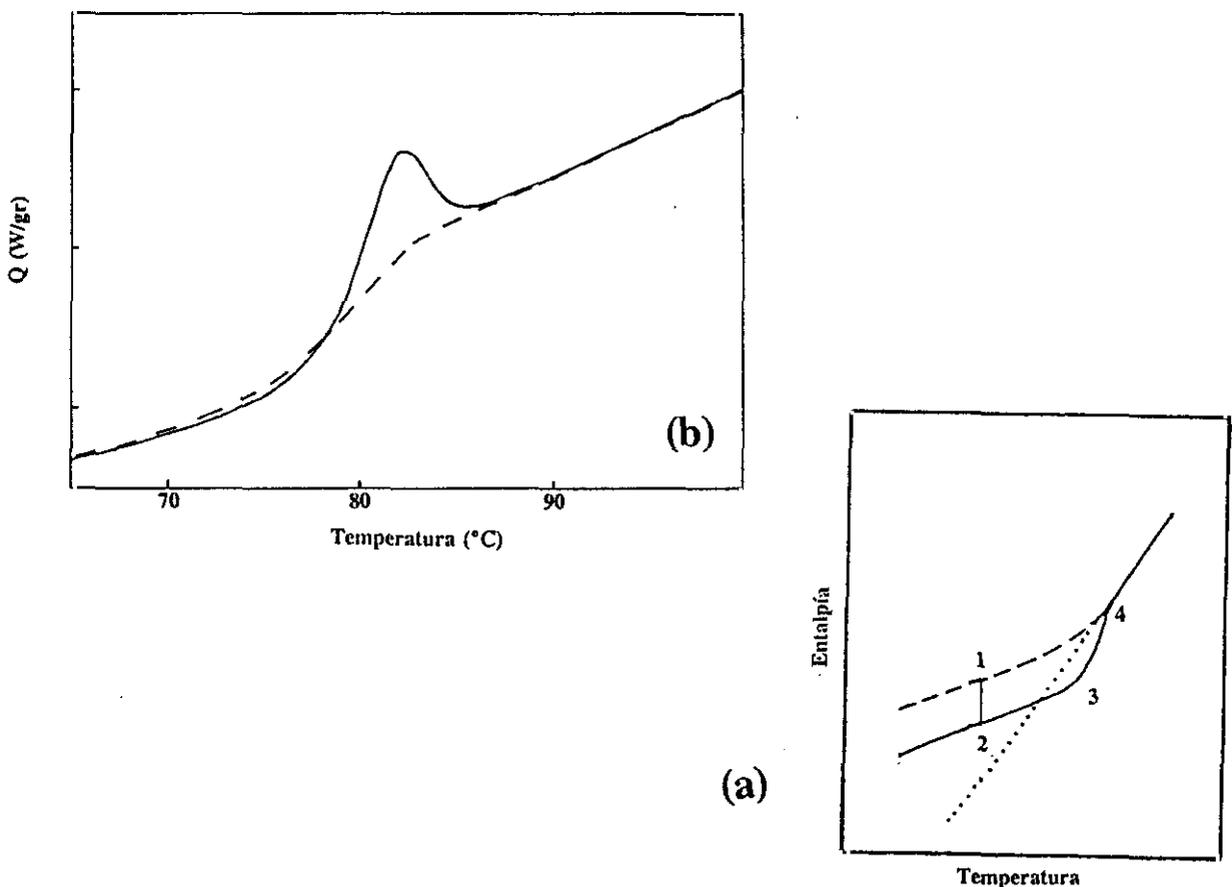


Figura 42: (a) Variación de la entalpía con la temperatura en muestras envejecidas (—) y sin envejecer (--) y (b) calor específico de muestras envejecidas (—) y sin envejecer (--).

La cantidad de calor que se absorbe depende de la velocidad de calentamiento y de la entalpía del vidrio (167). Cuanto mayor es la disminución de entalpía ocurrida durante el

envejecimiento o mayor es la velocidad de calentamiento, mayor es la absorción de calor que ocurre en la región de la transición vítrea. Además, este calor absorbido en el tramo 3-4 depende también de los cambios de entalpía que acompañan al aumento de la temperatura de transición vítrea que resulta del aumento de la relajación (116). Al calentar el polímero desde su temperatura de envejecimiento, se observa que la T_g se desplaza a temperaturas ligeramente superiores a la del polímero sin envejecer, es decir, las cadenas empiezan a moverse a temperaturas superiores después del proceso de envejecimiento, debido a que la nueva estructura vítrea que resulta de este proceso muestra una mayor reticencia al movimiento y por tanto requiere mayor energía, que se disipa tras alcanzar el estado de equilibrio del líquido.

Si el grado de envejecimiento no es muy grande, no se observan cambios apreciables en el aumento de la temperatura de transición vítrea del polímero, ni en el calor específico del vidrio. En este caso (167) las endotermas correspondientes al polímero envejecido y sin envejecer se superponen (excepto en la región de la transición vítrea), como ocurre en la figura 43, y la absorción de energía correspondiente al vidrio envejecido es proporcional al área que delimitan las dos curvas. Esta absorción de calor proporciona, según demostraron Petrie (116) y Foltz et al. (168), una medida cuantitativa de la relajación de entalpía ocurrida durante el periodo de envejecimiento.

A medida que la temperatura de envejecimiento disminuye, se observa que al principio el área del pico endotérmico aumenta, después permanece aproximadamente constante en un intervalo de temperaturas y finalmente a temperaturas muy bajas disminuye. Esto es debido (168) a que, por una parte, cuanto más baja es la temperatura de envejecimiento, tanto mayor es la diferencia entre la entalpía actual del material y la que le correspondería en el equilibrio, por lo que la tendencia a la reorganización del vidrio es mayor; por otra parte, a temperaturas bajas la movilidad de las cadenas es menor.

La posición del pico endotérmico se desplaza hacia temperaturas inferiores a la de transición vítrea cuando la temperatura de envejecimiento es baja (115,169,170), lo que indica que los vidrios envejecidos a diferentes temperaturas difieren no sólo en el contenido de entalpía sino también en la organización molecular (115). Esto mismo indican los resultados en cuanto a la relajación de volumen (83,113), que ya se comentaron en el capítulo 2.6.

En este capítulo se estudia el envejecimiento físico de dos series de polímeros. Una está constituida por polímeros resultantes de la sustitución nucleófila del PVC-A a varias conversiones. La otra incluye tres muestras de PVC de diferente contenido en isotacticidad global.

La finalidad de este estudio es poner de manifiesto la posible correlación entre los

movimientos conformacionales que experimenta el polímero durante el fenómeno del envejecimiento y la configuración mmr terminal de secuencias isotácticas cuya movilidad local ha sido considerada previamente (Cap. 4.5). Con ello se quiere aportar conocimientos exploratorios sobre el mecanismo molecular de este importante fenómeno físico.

4.6.2 Experimental

Para todos los ensayos que se describen a continuación, se ha elegido una temperatura de envejecimiento de 10°C por debajo de la Tg de cada muestra, lo que permite obtener picos endotérmicos razonablemente intensos en periodos de tiempo no muy largos. Se han preparado dos series de muestras: por un lado se ha medido muestras de PVC de diferente tacticidad envejecidas a 10°C por debajo de su Tg durante periodos de tiempo comprendidos entre 60 minutos y 720 minutos; por otro, se han medido muestras de PVC modificado con tiofenolato sódico hasta grados de conversión del 27.5%, envejecidas durante 60 min a 10°C por debajo de su Tg.

A. Polímero A modificado

Preparación de las muestras: El polímero PVC-A se ha modificado con tiofenolato sódico, en disolución en ciclohexanona a 25°C. Esta modificación se ha llevado a cabo como se indica en el capítulo 4.1. Las características de las muestras obtenidas, (NB3, CX1, CX2 y NB4), figuran en la tabla 4 de ese mismo capítulo. Una vez preparadas se han secado y utilizado en forma de polvo.

Medidas calorimétricas: Las medidas se han efectuado en un Calorímetro Perkin-Elmer DSC7. Se han pesado aproximadamente 10 mg de polímero, que se han introducido en cápsulas de aluminio selladas. Los experimento de envejecimiento se han realizado del siguiente modo: la muestra se mantiene durante 10 minutos a 120°C. A continuación se enfría hasta 10°C por debajo de su Tg a una velocidad de 40°C·min⁻¹, temperatura a la que permanece durante 60 minutos. Al cabo de ese tiempo se enfría a 40°C·min⁻¹ hasta 40°C. Inmediatamente se efectúa el barrido de medida entre 40°C y 120°C, a una velocidad de 10°C·min⁻¹. Se vuelve a mantener a 120°C durante 10 minutos, se enfría hasta 40°C a 40°C·min⁻¹ y se registra el barrido correspondiente a la muestra sin envejecer entre 40°C y 120°C a 10°C·min⁻¹. Midiendo la muestra sin envejecer inmediatamente después de la muestra envejecida las endotermas de una y otra se superponen en las regiones por encima y por debajo de la Tg. Si esta superposición es buena y no ha habido cambios en el calor específico del vidrio tras el envejecimiento, calculando el área de la diferencia se obtiene el valor del calor absorbido en la transición vítrea. En la tabla 16 figuran los valores de Tg de cada muestra y el valor del área del pico endotérmico.

Tabla 16: Tg y Q absorbido tras el envejecimiento de las muestras de PVC-A modificado.

Conversión (%)	Tg (°C)	Q (J/g)
0,0	78,5	0,81
2,2	78,0	0,92
5,6	78,2	1,01
12,5	78,2	1,16
27,5	75,5	1,33

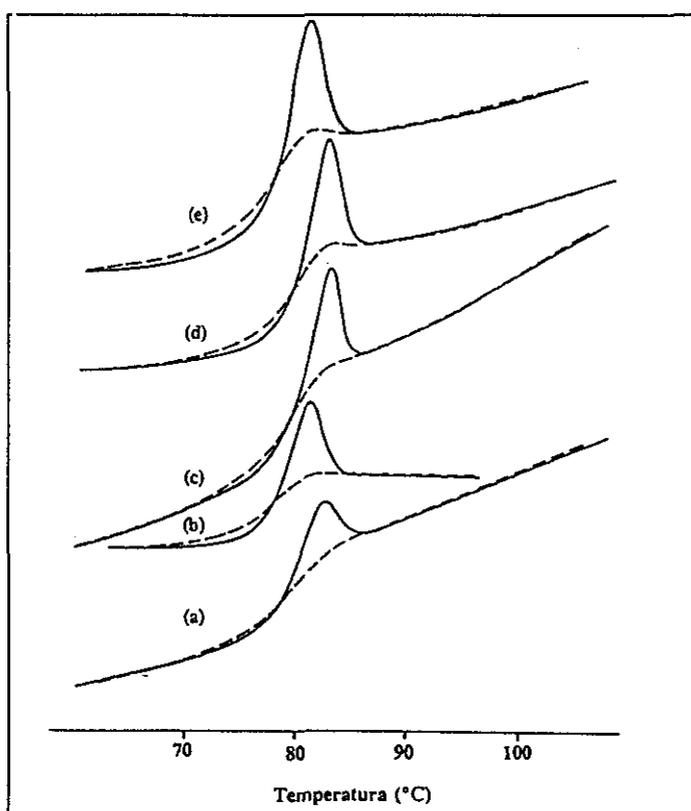


Figura 43: (A) Endotermas del PVC-A modificado envejecidas (—) y sin envejecer (— —) (a) PVC-A (b) 2.2%, (c) 5.6%, (d) 12.5%, (e) 27,5%.

B. PVC de distinta tacticidad

a) *Preparación de las muestras:* Se han preparado películas por disolución de los PVC-A, PVC-D y PVC-H. Los polímeros utilizados han sido obtenidos en las condiciones

especificadas en el capítulo 4.1. Sus características aparecen en la tabla 18 de este capítulo. Los polímeros PVC-A y PVC-D se han disuelto en THF, el PVC-H en ciclohexanona y calentando a 90°C. Una vez secos se han extraído con eter etílico durante 15 días. Para comprobar que no quedan restos de disolvente en las películas, se han registrado sus espectros de infrarrojo. De las películas obtenidas a partir de estos polímeros se han recortado muestras de aproximadamente 10 mg de peso.

b) Medidas calorimétricas: Las muestras se han medido utilizando un DSC Mettler TA4000. En los experimentos de envejecimiento se ha procedido de la siguiente manera: en primer lugar se prepara la muestra sometiéndola a ciclos de calentamiento-enfriamiento entre 30°C y 130°C a una velocidad de 10°C·min⁻¹. Se considera que la muestra está preparada cuando en dos barridos sucesivos la T_g es la misma. Como las muestras se utilizan en forma de película preparada por disolución, esto no ocurre hasta el quinto ciclo calentamiento-enfriamiento. Entonces se calienta desde 30°C hasta la temperatura de envejecimiento a una velocidad de 30°C·min⁻¹ hasta 10°C por debajo de su T_g. A esa temperatura se mantiene el tiempo de envejecimiento. A continuación se enfría a 30°C·min⁻¹ hasta 30°C y efectúa el barrido de medida entre 30°C y 130°C a 10°C·min⁻¹.

Así, se han obtenido medidas del calor específico de estos tres PVC envejecidos entre 60 minutos y 720 minutos (Fig. 44). Para evaluar la energía térmica absorbida, se obtiene en cada caso la diferencia entre el barrido de la muestra envejecida y sin envejecer y se calcula el área de esa diferencia. En la tabla 17 figuran los tiempos de envejecimiento de cada polímero junto con los valores obtenidos del calor absorbido y de la temperatura de transición vítrea.

Tabla 17: Temperatura de transición vítrea y energía térmica absorbida tras el envejecimiento de los polímeros PVC-A, PVC-D y PVC-H.

t _e (min)	PVC-A		PVC-D		PVC-H	
	T _g (°C)	Q (J/g)	T _g (°C)	Q (J/g)	T _g (°C)	Q (J/g)
60	-	-	83,3	0,20	-	0,2
120	-	-	84,3	0,55	100,2	0,6
240	82,7	0,45	85,2	0,60	102,7	0,8
360	82,7	0,80	85,7	0,90	-	-
720	84,2	1,10	86,2	1,10	102,2	1,3

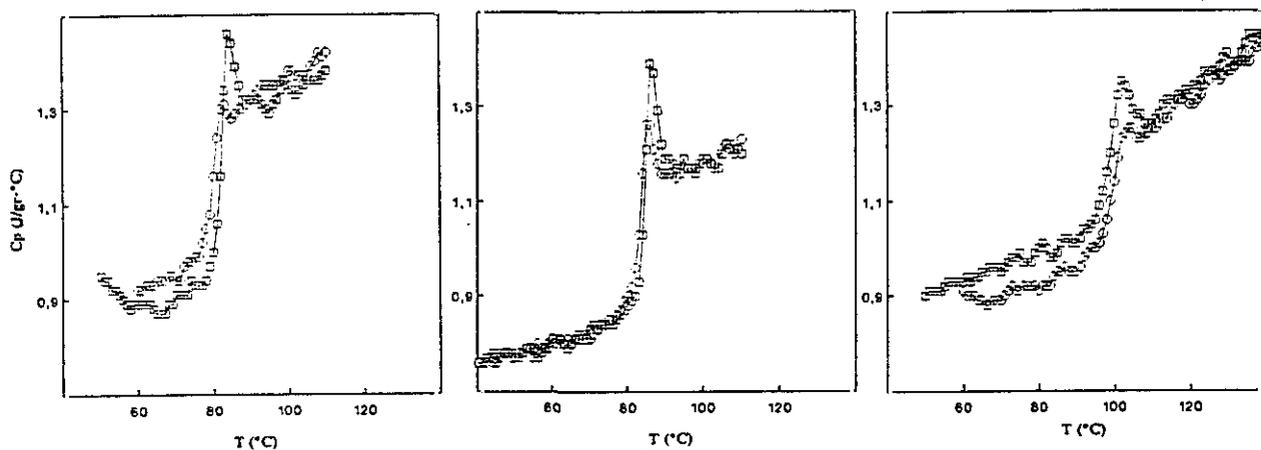


Figura 44: Cp de los polímeros PVC-A (a), PVC-D (b) y PVC-H (c) de muestras envejecidas durante 240 minutos (○) y 720 minutos (□).

4.6.3 Discusión de los resultados y Conclusión

Los resultados obtenidos en este capítulo se encuentran recogidos en las tablas 16 y 17 y en las figuras 45 y 46. Todas las teorías fenomenológicas propuestas hasta ahora para describir el fenómeno del envejecimiento físico son insuficientes para explicar los resultados experimentales de los numerosos trabajos existentes en la literatura en este campo. De igual forma, el mecanismo molecular del envejecimiento físico está muy lejos de vislumbrarse siquiera.

Una vez más, y de acuerdo con nuestra filosofía de trabajo, hemos partido de nuestra convicción de que existe un vacío muy acusado en el conocimiento de correlaciones inequívocas entre la fenomenología de los procesos y la estructura molecular, y en particular la microestructura tal y como es considerada en nuestro grupo de trabajo, esto es, las sucesivas discontinuidades estructurales en la cadena, inherentes a las configuraciones terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas, así como las conformaciones locales posibles en ellas.

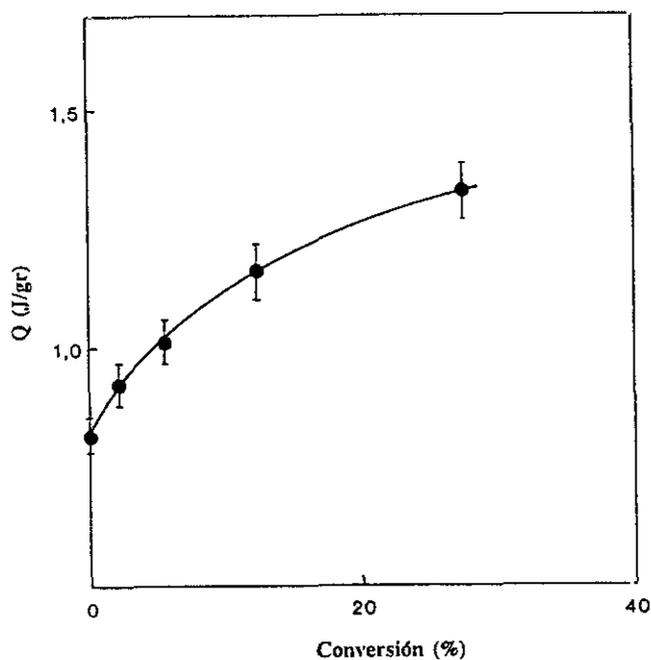


Figura 45: Energía térmica absorbida en la transición vítrea en función de la conversión.

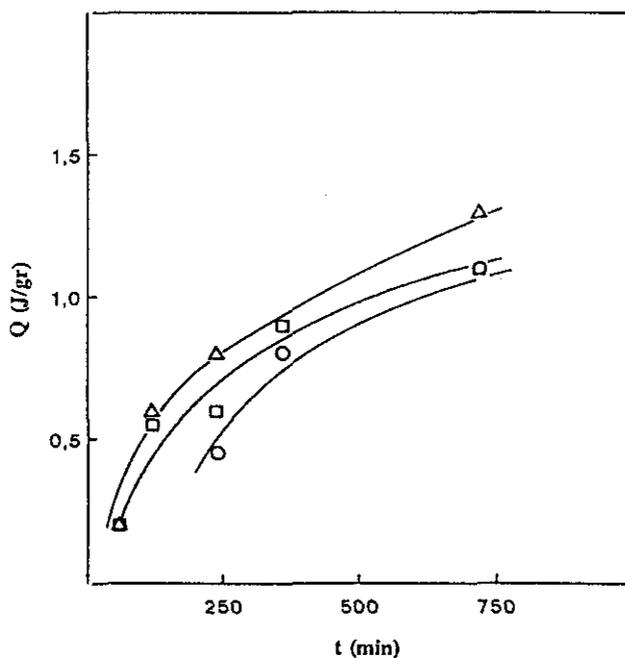


Figura 46: Energía térmica absorbida en la Tg en función del tiempo de envejecimiento para los polímeros PVC-A (O), PVC-D (□) y PVC-H (Δ).

Los resultados exploratorios que aparecen en las figuras 45 y 46 responden a nuestra pretensión de aportar alguna correlación de esta naturaleza en el campo del envejecimiento físico.

Tanto en el caso de los polímeros procedentes de la modificación de una muestra de PVC (Fig. 45) como en la comparación del comportamiento de varios polímeros de tacticidad distinta (Fig. 46) conocemos, gracias a los trabajos de nuestro grupo (28), el parámetro estructural que determina la evolución del calor absorbido en ambas representaciones. Se trata del contenido relativo en configuraciones mmr y rmrr terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas. En efecto, la relación $[mmr]/[rmrr]$ disminuye acusadamente con el grado de sustitución en la primera serie de polímeros, de manera que la estructura mmr va desapareciendo progresivamente hasta conversiones en torno al 20%-30%. Obsérvese a este respecto, cómo el calor absorbido aumenta con la conversión y tiende a hacerlo más lentamente cuanto mayor es la proporción de estructuras mmr desaparecidas con la sustitución, de acuerdo con el proceso (a) de la figura 1. Más aún, el incremento del área del pico endotérmico es muy rápido durante las primeras etapas de la reacción de sustitución, lo que concuerda con el hecho de que hasta conversiones del orden del 7% el único cambio microestructural es el proceso (a) (Fig. 1) que afecta exclusivamente a la estructura mmr.

Tabla 18: Tacticidad y Tg (midpoint) de PVC-A, PVC-D y PVC-H y de las muestras de PVC modificado.

Muestra	C (%)	Tg (°C)	Tacticidad		
			Pmm	Pmr + Prm	Prr
PVC-A	-	78,5	0,214	0,505	0,281
PVC-D	-	82,0	0,198	0,504	0,298
PVC-H	-	97,4	0,132	0,442	0,426
NB3	2,2	78,0	0,193	0,487	0,298
CX1	5,6	78,2	0,159	0,456	0,329
CX2	12,5	78,2	0,116	0,392	0,367
NB4	27,5	75,5	0,054	0,261	0,412

En el caso de la serie de polímeros no transformados, la evolución microestructural del polímero PVC-A al PVC-H es cualitativamente similar a la derivada de la sustitución en

del polímero PVC-A al PVC-H es cualitativamente similar a la derivada de la sustitución en lo que respecta a la cadena polimérica. Como queda explicado (tabla 18), el contenido en triadas isotácticas, y por tanto, en estructuras mmr, disminuye sensiblemente del PVC-A (21,4%) al polímero PVC-H (13,2%). Ello implica una disminución drástica del contenido en conformación GTTG⁻TT (45). Por consiguiente, el paralelismo con la serie de polímeros modificados en lo que respecta a la microestructura de la cadena es evidente. Se puede alegar, por otra parte, que en estos últimos una serie de átomos de cloro ha sido sustituida por grupos -SC₆H₅.

El paralelismo en el orden microestructural entre ambas series de polímeros se corresponde con el paralelismo cualitativo entre los comportamientos reflejados por las figuras 45 y 46. En efecto, en todos los casos se observa un aumento de la energía absorbida cuanto menor es la proporción de estructuras mmr en el polímero. Es significativo que en el caso de los polímeros (Fig. 46) este comportamiento se manifiesta con independencia del tiempo de envejecimiento.

La correlación entre envejecimiento físico y contenido en configuraciones mmr asociadas a secuencias isotácticas aparece con toda evidencia a la luz de los resultados de las figuras 45 y 46. Ello constituye una aportación básica al estudio de los mecanismos moleculares del fenómeno del envejecimiento físico. Estimamos que la correlación encontrada y su consideración en las teorías fenomenológicas puede aportar argumentos clarificadores de este importante fenómeno.

Como se ha puesto de manifiesto a lo largo de nuestro trabajo, la configuración mmr puede adoptar dos conformaciones bien diferenciadas (Fig. 1). Su influencia en la movilidad local ha sido constatada en este trabajo (capítulo 4.4 y 4.5). Teniendo en cuenta las interacciones intercadena en el entorno de mmr es perfectamente asumible que el paso del estado líquido al vítreo conlleve la "congelación" de la estructura mmr en conformaciones próximas a GTTG⁻TT o GTGTTT. La relajación estructural ligada al envejecimiento sería por lo tanto el cambio conformacional parcial de las conformaciones "congeladas" hacia estas últimas. Ahora bien, como queda demostrado por los trabajos mencionados de nuestro laboratorio, la movilidad rotacional de la estructura mmr decrece en el orden: GTTG⁻TT >> GTGTTT terminal de secuencia largas > GTGTTT terminal de secuencias cortas. Es razonable admitir en base a estos conocimientos, que la reticencia al movimiento rotacional de las conformaciones próximas a GTTG⁻TT o GTGTTT aumente drásticamente cuando desaparece la conformación GTTG⁻TT de la cadena y progresiva pero marcadamente a medida que la longitud de la secuencia isotáctica asociada a mmr disminuye. Esto es lo que ocurre en ambas series de polímeros estudiados (Figs. 45 y 46)

La mayor reticencia al movimiento, probablemente de origen intramolecular (movilidad intrínseca de la conformación) e intermolecular (veáanse capítulos 4.2, 4.4 y 4.5)

exige un mayor aporte adicional de energía para que el polímero vuelva al equilibrio en el tramo 3-4 (Fig. 42). Ello explicaría el aumento del área del piso endotérmico observado experimentalmente (Figs. 45 y 46).

En torno a esta hipótesis y en base a los resultados exploratorios obtenidos en este capítulo se han programado nuevas investigaciones en nuestro laboratorio.

4.7 Estirado de películas

4.7.1 Introducción

La deformación uniaxial de películas produce orientación y cambios estructurales en el PVC. Estos cambios pueden detectarse directamente utilizando, por ejemplo, la espectroscopía infrarroja, ya que las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ son sensibles a la estructura conformacional, o bien indirectamente, a través de alguna propiedad que dependa de la estructura conformacional.

En este capítulo se va a estudiar el efecto de la elongación uniaxial de películas de PVC sobre algunas conformaciones de este polímero. En primer lugar se registrarán espectros de infrarrojo de películas estiradas hasta $\lambda=2,5$, estudiando fundamentalmente la evolución de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ con la elongación y la reversibilidad de los cambios que se observen. En segundo lugar, se determinarán las velocidades de degradación de estas películas, así como la distribución de las secuencias poliénicas que resulten de la degradación.

Los resultados en cuanto a la inestabilidad térmica de las muestras se interpretan en base al mecanismo de degradación térmica propuesto por Millán et al. (49,52), que se basa en la especial labilidad de los átomos de cloro localizados en la conformación GTTG⁻ de la triada isotáctica.

4.7.2 Experimental

Los ensayos que se describen en este capítulo se han efectuado sobre los PVC-B y PVC-D, cuyas características figuran en la tabla 3 del apartado 4.1.2. Estos polímero, en forma de película, se han estirado por encima de su T_g entre un 10% y un 300% ($1,1 \leq \lambda \leq 3,0$). Una vez estirados se han efectuado dos tipos de medidas: a) estudio del espectro IR de las muestras con y sin luz polarizada, y b) determinación de la velocidad de degradación térmica utilizando el método conductivimétrico. El fundamento y las condiciones de utilización de la conductivimetría y de la espectroscopía infrarroja se detallaron en los apartados 4.3.2 y 4.2.2 respectivamente, y c) evolución de la distribución de polienos en las muestras degradadas mediante espectroscopía UV-Visible.

Estirado de las películas

Las películas se han estirado utilizando una Máquina Universal de Ensayos Instron con cámara de temperatura. La probeta se coloca entre las mordazas en el interior de la cámara, se termostatiza a la temperatura de estirado y se estira la muestra. Finalmente se abre la cámara, dejando enfriar la probeta perfectamente antes de retirarla. Se ha empleado una velocidad de estirado de $0,1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ y una temperatura de estirado de $90^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, es decir, aproximadamente 10°C por encima de la Tg del PVC utilizado.

Espectroscopía Infrarroja. Dicroísmo

Se ha utilizado la espectroscopía infrarroja para estudiar el grado de orientación de las muestras y los cambios conformacionales que ocurren en el PVC como consecuencia del estirado. Los espectros se han registrado en el mismo espectrómetro y bajo las mismas condiciones que los espectros del apartado 4.2.2, es decir, 2 cm^{-1} de resolución y 32 barridos acumulados en un FTIR Nicolet 520.

Para determinar el grado de orientación de las muestras se han registrado espectros utilizando un polarizador SPECAC. Los espectros se obtienen registrando primero el fondo con el polarizador dispuesto con el mismo ángulo con el que se vaya a medir la muestra. De este modo se obtienen espectros con una buena línea base.

Preparación de las muestras

Se han preparado dos series de películas estiradas, una para los ensayos de degradación y otra sobre las que se han registrado espectros de infrarrojo con y sin luz polarizada. El procedimiento de obtención de las películas ha sido el siguiente: se prepara una disolución en THF con una concentración de PVC del 2% en peso. Esta disolución se vierte en una placa Petri que se coloca sobre mercurio en el interior de un desecador, lo que asegura un espesor homogéneo. Se deja evaporar el disolvente lentamente durante dos días, tras lo cual las películas se secan durante algunas horas en una estufa a 50°C , para conseguir la eliminación completa del disolvente. Finalmente, se extraen con éter etílico. La eliminación del THF se comprueba por la desaparición de la banda IR a 1069 cm^{-1} , característica de este disolvente (12).

a) *Degradación*: Se han preparado dos series de muestras, unas estiradas y otras estiradas y después disueltas en THF y precipitadas en metanol. Es conveniente que los espesores no varíen mucho para que la velocidad de degradación no se vea influida por este factor, y por ello las películas utilizadas en los experimentos de degradación se han

preparado de manera que su espesor después de estirar sea aproximadamente el mismo en todas las muestras. Para ello se han obtenido películas de mayor grosor, que han sufrido estiramientos mayores, y películas más delgadas que se han empleado para conseguir relaciones de estirado menores. El espesor medio de las películas una vez estiradas ha sido de $72 \mu\text{m}$ para las muestras obtenidas a partir del PVC-D, con una desviación máxima del 12%; para las obtenidas a partir de PVC-B ha sido de $110 \mu\text{m}$, con una desviación máxima del 10%.

b) Espectroscopía Infrarroja: Para utilizar esta técnica cuantitativamente es necesario que las películas no sobrepasen un determinado espesor (aproximadamente $30 \mu\text{m}$), de manera que la intensidad de las bandas IR de absorción esté por debajo de 1 unidad de absorbancia y se cumpla la ley de Lambert-Beer. En las tablas del Apéndice IV se muestran las absorbancias de las bandas de tensión C-Cl y de deformación CH_2 de cada una de las muestras.

Después de registrar los espectros IR, se ha intentado eliminar el efecto del estirado bien introduciendo las muestras en agua en ebullición durante unos minutos o disolviéndolas en THF y preparando de nuevo la película, con el objeto de detectar cambios irreversibles en la estructura del polímero.

c) Espectroscopía UV-Visible: Se ha empleado esta técnica para estudiar la distribución de polienos en el polímero degradado, en las mismas condiciones que figuran en el apartado 4.3.2.

4.7.3 Resultados y Discusión

Espectroscopía IR de películas estiradas

A. Películas estiradas

Se han preparado dos series A y B de muestras a partir del polímero PVC-B con relaciones de estirado comprendidas entre 1,1 y 2,4. Sobre estas dos series de películas se han efectuado dos tipos de medidas. Por una parte se han obtenido los espectros de infrarrojo con luz polarizada, con el objeto de determinar el grado de orientación de las películas estiradas; por otra parte, se han registrado espectros sin polarizador en los que se van a medir variaciones en la intensidad relativa de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$. Las absorbancias de las bandas IR $\nu(\text{C-Cl})$ y $\delta(\text{CH}_2)$ estudiadas se encuentran recogidas en las tablas del Apéndice IV.

Se han obtenido las relaciones dicroicas $R=(A_{\parallel}/A_{\perp})$ de las películas estiradas de las series A y B. Los resultados de la serie B se encuentran en la figura 48.

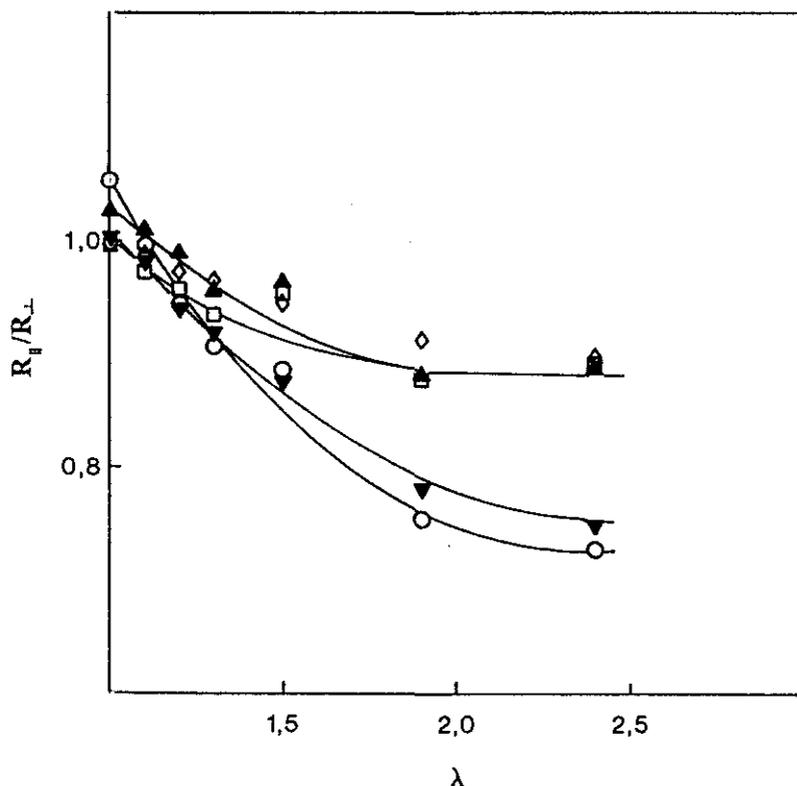


Figura 48: Dicroísmo de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ y de deformación $\delta(\text{CH}_2)$ de la serie B. (\blacktriangle) 614 cm^{-1} , (\bullet) 637 cm^{-1} , (\blacksquare) 693 cm^{-1} , (\blacktriangledown) 1426 cm^{-1} y (\blacklozenge) 1435 cm^{-1} .

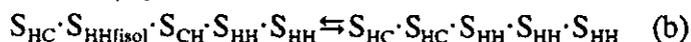
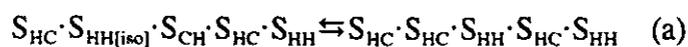
Como se observa, las bandas se dividen en dos grupos: las de 1426 cm^{-1} y 637 cm^{-1} , correspondientes a secuencias tácticas largas, que muestran un mayor dicroísmo, y las de 1435 cm^{-1} , 693 cm^{-1} y 614 cm^{-1} , debidas a secuencias tácticas más cortas, menos orientadas.

Lo más sobresaliente del comportamiento de la figura 48 es que todas las bandas, inicialmente no orientadas, van presentando dicroísmo perpendicular con el estirado. Esta evolución, independientemente de la banda, tiene lugar claramente en dos etapas: una rápida hasta grados de estirado entre 1,5 y 2,0, y una muy lenta a partir de $\lambda=2$. Por lo tanto la orientación de las cadenas en dirección paralela a la del estirado hace que el momento de transición de la vibración de tensión de los enlaces C-Cl (bandas a 614 , 637 y 693 cm^{-1}) y de deformación del grupo CH_2 (bandas a 1426 y 1435 cm^{-1}) sean más o menos perpendiculares a la dirección de estirado. Si tenemos en cuenta las conformaciones de cadena más probables en la configuración isotáctica, sindiotáctica y heterotáctica del PVC podemos afirmar que en una secuencia sindiotáctica, tanto los enlaces C-Cl como los enlaces C-H de los grupos metilénicos son perfectamente perpendiculares a la cadena carbonada en

conformación TT (zig-zag planar). Por el contrario, en el caso de secuencias isotácticas, de conformación GT (hélice) ambos enlaces son apreciablemente menos perpendiculares al eje lineal imaginario que pasa por el centro de la hélice. Por lo que respecta a una triada heterotáctica, la situación es intermedia, dado que mientras que la diada sindio presenta dos enlace C-Cl perpendiculares a su correspondiente segmento de cadena TT, en la diada iso hay un enlace C-Cl es menos perpendicular al segmento de cadena que contiene los otros dos enlaces C-Cl de la triada que en el caso de una secuencia isotáctica en hélice. Estas afirmaciones son fácilmente constatables mediante la observación de estas estructuras con modelos atómicos apropiados.

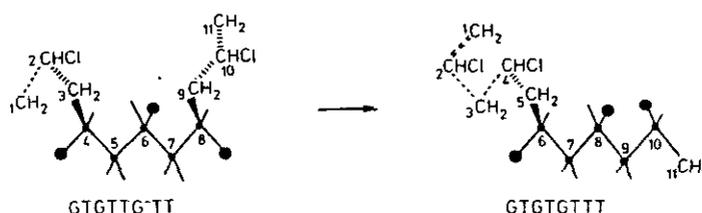
Estas consideraciones llevan a dos conclusiones importantes, a la vista de los resultados de la figura 48: 1) las bandas a 637 cm^{-1} y 1426 cm^{-1} están asociadas al modo $[S_{HH}]_3$ de vibración de tensión del enlace C-Cl y a la vibración de deformación del grupo CH_2 en secuencias trans respectivamente. Por lo tanto, la respuesta de estos a la orientación, alineándose perpendiculares a la cadena da lugar a una mayor intensidad de la absorción de la luz polarizada en el plano perpendicular, que los modos S_{HC} y $[S_{HH}]_1$ de vibración de tensión del enlace C-Cl y el modo $\delta(\text{CH}_2)$ en las configuraciones iso y heterotáctica (bandas a 614 , 693 y 1435 cm^{-1}). Ello justifica las diferencias de comportamiento entre ambos grupos de bandas, como se muestra en la figura 48. 2) Además del alineamiento de las cadenas conforme a la dirección de estirado, cabe esperar de este el acontecimiento de cambios conformacionales si existen conformaciones en el polímero de diferente longitud, y siempre que el movimiento rotacional sea estéricamente posible. Este punto es un planteamiento básico en el presente capítulo y se aborda no sólo mediante el estudio de la evolución de la intensidad de las bandas del espectro global, sino también mediante el análisis de los polímeros estirados y posteriormente reprecipitados de disoluciones diluidas de las películas.

Sin perjuicio de los resultados de estos últimos ensayos, los resultados de la figura 48 son indicativos al respecto. Efectivamente, el cambio conformacional más probable corresponde a la configuración mmm terminal de secuencias isotácticas. Las dos conformaciones posibles, GTGTTT y GTTG·TT se diferencian sensiblemente en la longitud entre sus extremos, siendo la primera la más extendida. Por otra parte, la conformación GTTG· implica un gran volumen libre local y una energía potencial elevada, lo que explica su poca frecuencia en el polímero (45). Por consiguiente, el cambio conformacional GTTG· \rightleftharpoons GTGTTT parece altamente probable durante las primeras etapas del estirado. Ahora bien, este cambio implica las siguientes transformaciones de secuencias de vibración de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ (apartado 4.2.3):



(a) o (b) según sea la configuración adyacente a mmm (pentadas mmmr y mmrr respectiva-

mente). En ambos casos se reproduce la eliminación de un cloro S_{HH} (iso) y la aparición de un modo $[S_{HH}]_3$, lo que representa una aproximación de todos los enlaces C-Cl del segmento de cadena hacia orientaciones más perpendiculares a esta. En el caso de los enlaces de los carbonos primero y tercero de la secuencia mmr, el cambio de orientación es muy pronunciado. Otro tanto cabe decir de los enlaces C-H metilénicos y sobre todo, de la conformación de la cadena, como puede apreciarse en el esquema siguiente:



Por tanto, el aumento del dicroísmo perpendicular de las bandas a 614, 693 y 1435 cm^{-1} a grados de estirado cortos (Fig. 48) puede asociarse con el cambio conformacional antes indicado en las estructuras mmr bajo conformación GTTG-TT. Como se aprecia en el esquema anterior esta conformación en una pentada mmmr se propaga en 3 planos diferentes, lo que dificultaría el alineamiento con otras cadenas. Sin embargo, el cambio conformacional lo facilita debido al carácter extendido de la conformación GTGTGTTT.

Pero la transformación (b) en el ordenamiento de las estructuras de los átomos de cloro en la pentada mmrr constituye igualmente una justificación, al menos parcial, del aumento del dicroísmo perpendicular de las bandas a 637 cm^{-1} y 1426 cm^{-1} , que se observa hasta relaciones de estirado entre 1,5-2. En efecto, dicho cambio conformacional da lugar a la aparición de un modo $[S_{HH}]_3$ que se traduce en un aumento de la banda a 637 cm^{-1} y, por las razones explicadas, en un aumento del dicroísmo perpendicular de esta banda. Este razonamiento es igualmente aplicable a la banda 1426 cm^{-1} en la configuración sindiotáctica.

En definitiva, el aumento del dicroísmo perpendicular reflejado en la figura 48 puede interpretarse como el resultado de dos factores concomitantes. Un factor es el cambio conformacional en la estructura mmr terminal de secuencias isotácticas y que se traduce en un aumento del número de enlaces C-Cl orientados perpendicularmente a la cadena, tanto en la propia estructura mmr (caso de las pentadas mmmr y mmrr, cambios (a) y (b) de la figura anterior), como en la triada sindiotáctica adyacente a mmr en el caso de la pentada mmrr (cambio estructural (b)). El segundo factor es el dicroísmo perpendicular inherente a la orientación sin que esta dependa de cambios conformacionales. Se trata de la conocida orientación de los polímeros lineales, como consecuencia de un tratamiento mecánico como el estirado o el cizallamiento.

La desaceleración en el aumento del dicroísmo perpendicular a grados de estirado pequeños (Fig. 48) puede atribuirse razonablemente al cese de cambios conformacionales-necesariamente limitados al contenido en configuraciones mmr bajo la conformación GTTG⁻TT. Los resultados siguientes concuerdan con las hipótesis de este trabajo.

Las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ son sensibles a la estructura conformacional del PVC. Estas bandas son, por tanto, las adecuadas para estudiar los posibles cambios conformacionales que origine el estirado. Los cambios más importantes en las bandas de esta región del espectro como consecuencia del cambio conformacional son los considerados en las transformaciones estructurales (a) y (b) de la figura 49. En efecto, la desaparición de un modo S_{HH} (iso) debe corresponderse con la de un hombro a 622 cm^{-1} y la aparición de un clor $[S_{HH}]_1$ implica un aumento en la intensidad de la banda a 615 cm^{-1} (apartado 4.2). Por lo que respecto a la banda a 637 cm^{-1} , solo en el caso del proceso (b) debe producirse un aumento de intensidad (un nuevo $[S_{HH}]_3$) originado por el cambio conformacional. Por lo tanto, considerando este cambio en su conjunto, cabría esperar un aumento de ambas bandas (615 y 637) aunque claramente superior en el caso de la primera. La variación de la relación de densidades ópticas A_{637}/A_{615} (Fig. 49) en espectros registrados sin polarizador concuerda con estas apreciaciones, en la medida en que tiende a disminuir ligeramente. No obstante, esta variación es poco importante, como corresponde a la baja concentración de estructuras mmr en conformación GTTG⁻TT en el polímero. Por esta razón consideramos los resultados de la figura 49 como meramente orientativos sobre los cambios conformacionales en el estirado.

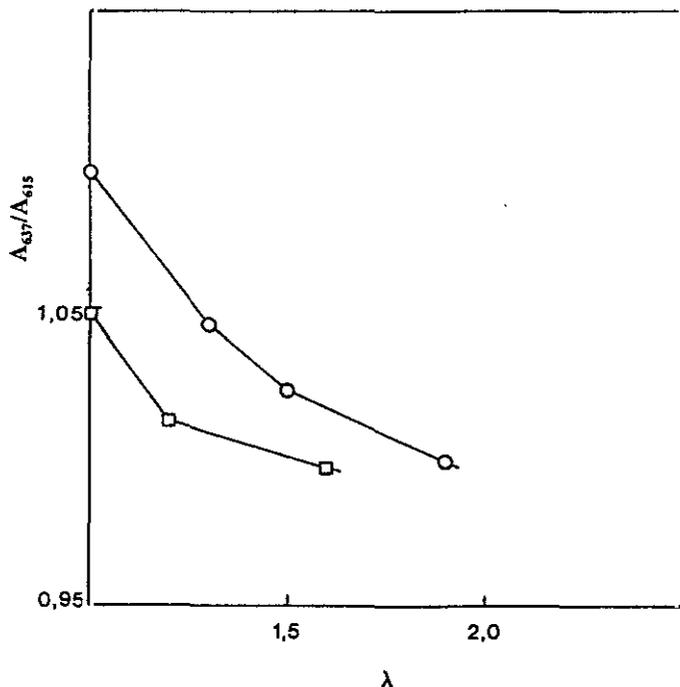


Figura 49: Relación de intensidades A_{615}/A_{637} de las series A (\square) y B (\circ).

No obstante, estos resultados indican que el estirado implica cambios conformacionales que afectan esencialmente a las estructuras mmr en conformación GTTGTT, modificando el contenido en cloros $[S_{HH}]_3$ centrales de triadas sindiotácticas (banda a 637 cm^{-1}). Estas variaciones ocurren a grados de estirado bajos y, como queda indicado antes, serían la causa de la deceleración del aumento del dicroísmo perpendicular observado en la figura 48.

En apoyo de estas ideas está el comportamiento de la banda a 637 cm^{-1} con luz polarizada perpendicular a la dirección de estirado. En la figura 50 se muestra la evolución de la intensidad de esta banda tomando como referencia la banda a 615 cm^{-1} . Como puede observarse, a grados de estirado muy bajos la absorbancia de la banda a 637 cm^{-1} parece disminuir con respecto a la banda a 615 cm^{-1} , mientras que a medida que progresa el estirado, la absorbancia de 637 aumenta considerablemente. Ello sugiere que al principio, la banda a 615 cm^{-1} se orienta preferentemente, de acuerdo con las previsiones hechas en base al cambio conformacional. Finalizado este, la orientación afecta principalmente a la banda a 637 cm^{-1} , como corresponde a la mayor facilidad de alineamiento de los enlaces C-Cl de secuencias sindiotácticas. La variación lineal que se observa en la figura 50 apoya esta hipótesis de atribuir la variación dicroica de la figura 48 a dos factores de diferente naturaleza (cambio conformacional previo a la orientación y orientación propiamente dicha). El primero estaría relacionado con la estructura mmr terminal de secuencias isotácticas y el segundo con las partes del polímero más ricas en triadas sindiotácticas.

Tabla 19: Variación de la intensidad relativa de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ que aparecen a 615 cm^{-1} y 637 cm^{-1} de las series de muestras A y B.

Serie A		Serie B	
λ	A_{637}/A_{614}	λ	A_{637}/A_{614}
1,0	1,05	1,0	1,09
1,2	1,01	1,1	1,06
1,4	1,00	1,3	1,04
1,6	0,99	1,5	1,02
		1,9	1,00
		2,4	0,99

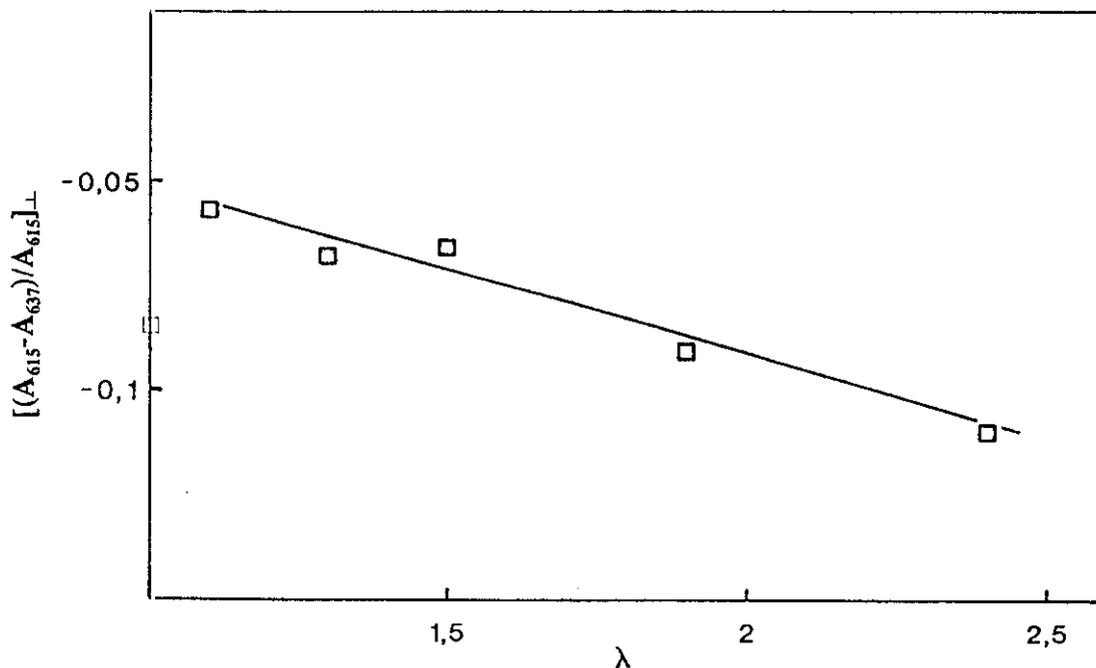


Figura 50: Relación $[(A_{615}^{\perp} - A_{637}^{\perp}) / A_{615}^{\perp}]_{\perp}$ para la serie B en función de la relación de estirado. A^{\perp} es la absorbancia de la banda registrada con luz polarizada perpendicular

B. Películas estiradas y recuperadas

Con el objeto de estudiar la reversibilidad o irreversibilidad de los cambios que provoca el estirado en la cadena del polímero se han preparado muestras a partir de PVC-B en las que los efectos de la elongación se han eliminado sumergiendo unos minutos la muestra estirada en agua en ebullición (serie C), o disolviéndola en THF y preparando de nuevo la película (serie D)

B.1 Cambios conformacionales

Como puede verse en la figura 51 en las muestras sumergidas en agua la orientación ha desaparecido casi por completo, sin embargo (figura 52) persisten los cambios en la intensidad relativa de las bandas de la región $\nu(\text{C-Cl})$. Lo mismo ocurre en la otra serie de muestras, preparadas disolviendo la película estirada (Figura 53).

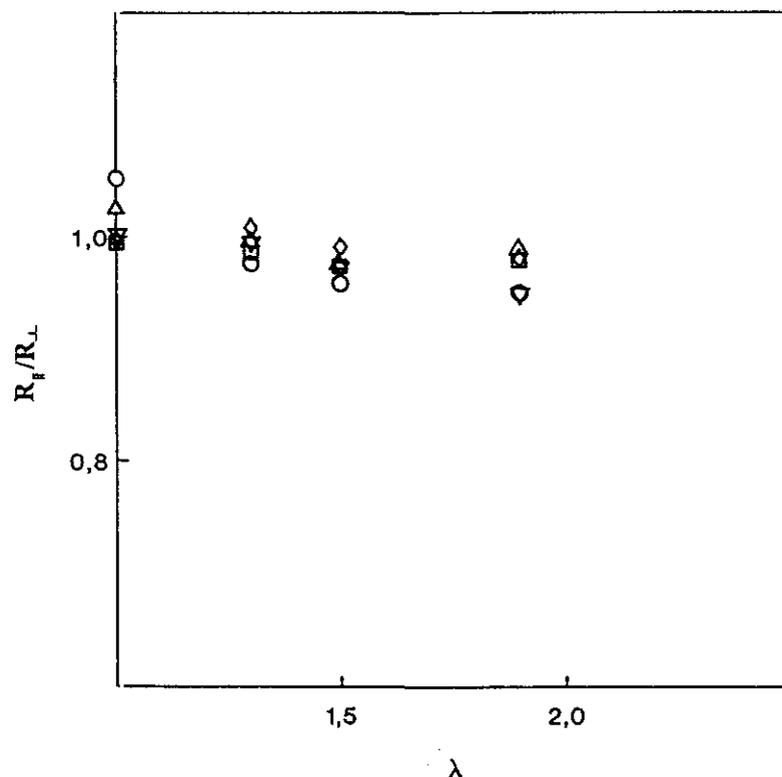


Figura 51: Dicroísmo de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ y $\delta(\text{CH}_2)$ de las películas estiradas y recuperadas de la serie C. (Δ) 615 cm^{-1} , (\circ) 637 cm^{-1} , (\square) 693 cm^{-1} , (∇) 1426 cm^{-1} y (\diamond) 1435 cm^{-1} .

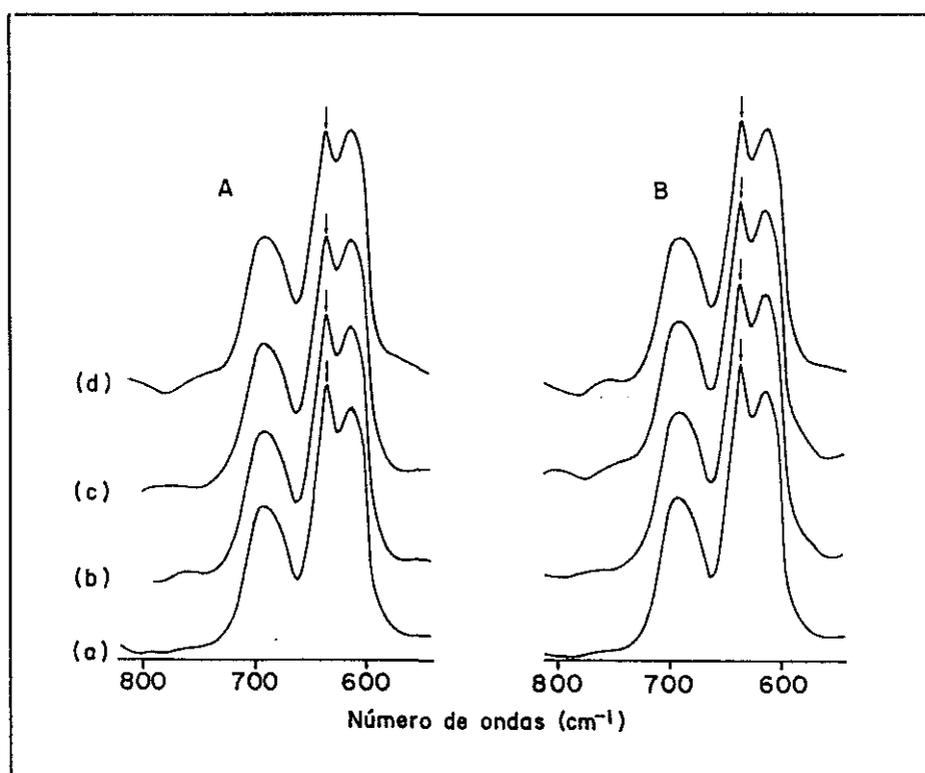


Figura 52: Espectros IR de la región $\nu(\text{C-Cl})$ de las muestras estiradas (A) y recuperadas (B) de la serie C. $\lambda=1$ (a), 1,3 (b), 1,5 (c) y 1,9 (d).

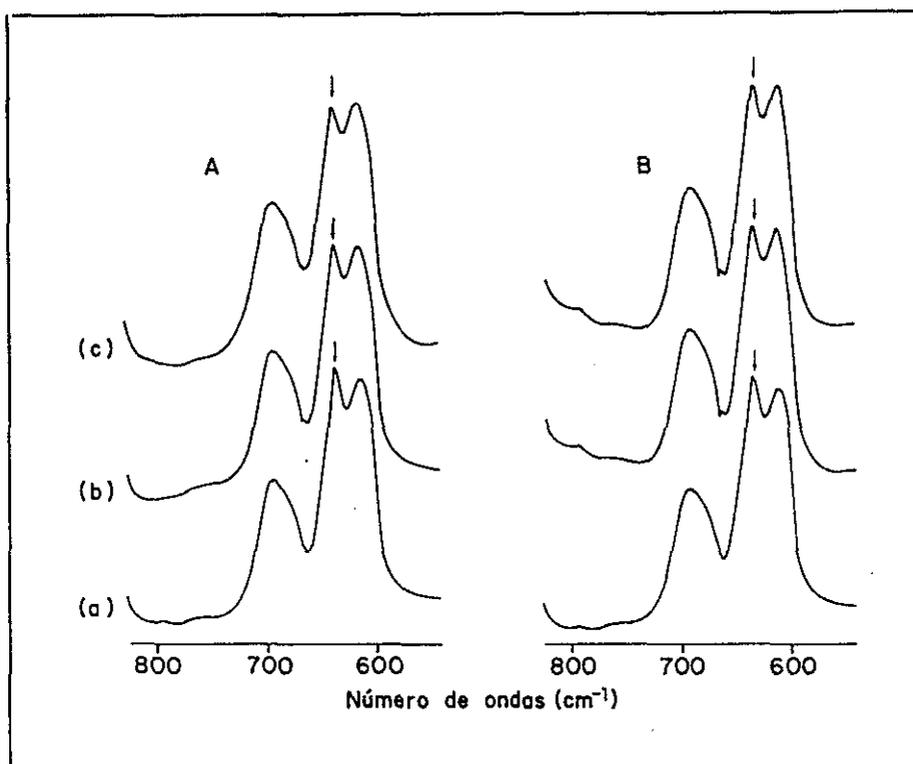


Figura 53: Espectros IR de la región $\nu(\text{C-Cl})$ de las muestras estiradas (A) y recuperadas (B) de la serie D. $\delta=1$ (a), 1,2 (b) y 1,6 (c).

La simple observación de estas figuras permite concluir que la intensidad relativa de las bandas a 637 y 615 cm^{-1} de las muestras estiradas no cambia con los procesos de destrucción de la orientación (calentamiento o redisolución). El efecto es particularmente representativo en el caso de la redisolución de las muestras estiradas, donde las posibilidades de recuperación son muy superiores. Se puede afirmar, por lo tanto, que los cambios habidos durante las primeras etapas del estirado son irreversibles (hasta aproximadamente $\lambda=1,3$), de acuerdo con nuestra hipótesis de trabajo.

Degradación de películas estiradas

Una vez determinada la existencia de cambios conformacionales irreversibles en la cadena del PVC como consecuencia del estirado, vamos a estudiar el efecto que esos cambios tienen sobre una de las propiedades mejor estudiadas del PVC, como es su estabilidad térmica. La finalidad de este estudio tiene su base en resultados anteriores de nuestro laboratorio, que han demostrado la labilidad de los átomos de cloro en la conformación GTTG⁻ de triadas isotácticas (apartado 4.3). En el caso del estirado, según hemos visto hasta ahora, tiene lugar la desaparición de estas estructuras de forma irreversible. Esto debe apreciarse en el proceso de degradación del polímero una vez estirado.

A. Películas estiradas

Los resultados para muestras estiradas de PVC-B y PVC-D se muestran en la tabla 20 y en la figura 54. Las curvas de degradación pueden dividirse en tres zonas: hasta aproximadamente $\lambda=1,25$ la estabilidad crece al aumentar la relación de estirado, entre $\lambda=1,25$ y $\lambda=1,7$ se inestabiliza de nuevo hasta recuperar el valor de velocidad de degradación correspondiente al polímero sin estirar, y entre $\lambda=2,0$ y $\lambda=3,0$ la velocidad de degradación aumenta linealmente con la relación de estirado.

Este comportamiento es similar al observado con polímeros modificados por sustitución nucleófila estereoselectiva según investigaciones de nuestro grupo (28). A grados de sustitución bajos, se produce una estabilización importante y al aumentar la modificación tiene lugar una inestabilización progresiva. La estabilización corresponde a la desaparición de estructuras mmr en conformación GTTG \cdot TT y la desestabilización es consecuencia de la desaparición de mmr en conformación GTGTTT, que implica su transformación en secuencias de conformación GTTTTT, donde la formación de polienos es favorable pese a la mayor estabilidad de los enlaces C-Cl a la iniciación de la degradación. De ahí el aumento de la velocidad global del proceso.

Tabla 20: Velocidad de degradación de películas de PVC-B (λ_1, v_1) y de PVC-D (λ_2, v_2) estiradas.

λ_1	$v_1 \cdot 10^3$ (% \cdot min $^{-1}$)	λ_2	$v_2 \cdot 10^3$ (% \cdot min $^{-1}$)
1,00	15,4	1,00	8,3
1,10	12,9	1,10	7,7
1,24	12,1	1,24	7,0
1,50	12,9	1,50	8,2
1,72	14,6	1,75	8,3
2,00	-	2,00	8,4
2,50	-	2,50	9,4
3,00	-	3,00	10,1

Por lo que respecta a la estabilización a bajos grados de estirado, el comportamiento de la figura 54 puede explicarse fácilmente por la desaparición de conformaciones GTTG \cdot TT en estructuras mmr, como consecuencia del cambio conformacional.

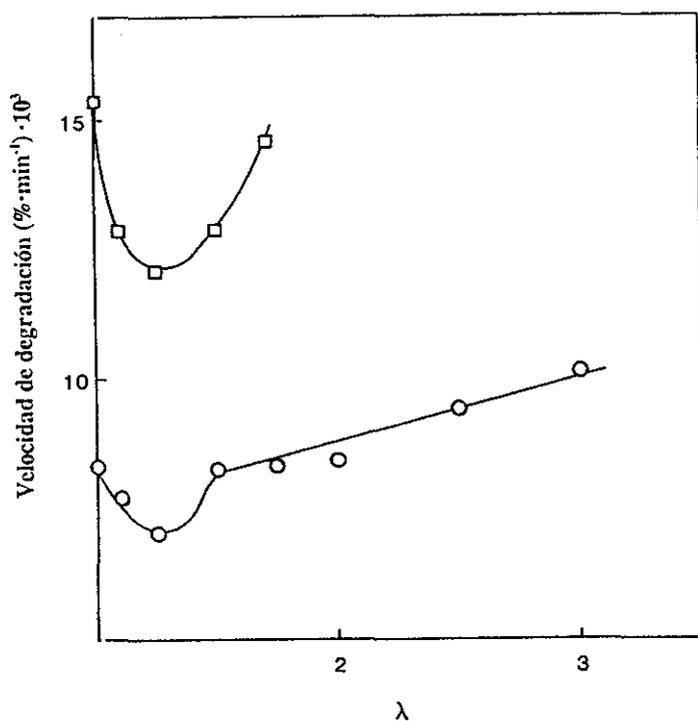


Figura 54: Velocidad de degradación en función de la relación de estirado de PVC-D (□) y PVC-B (○).

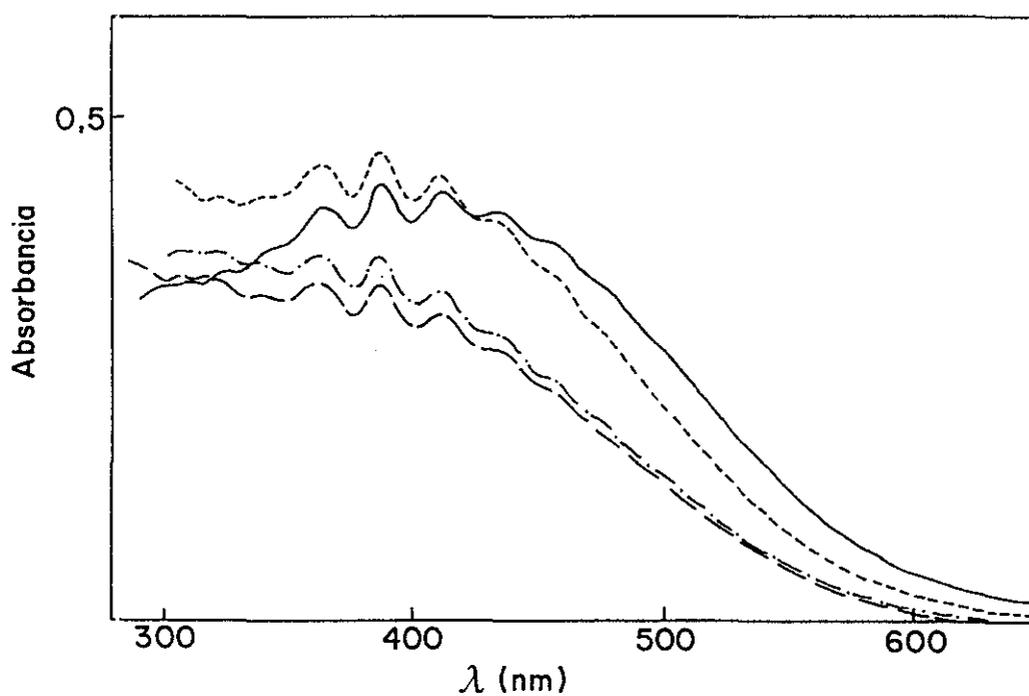


Figura 55: Espectros ultravioleta de PVC-D degradado en forma de película después de estirar hasta $\lambda=1$ (—), $\lambda=1,1$ (---), $\lambda=1,25$ (-·-) y $\lambda=2,5$ (— —)

El hecho de que el efecto estabilizante sea superior en el polímero PVC-B, de mayor contenido en isotacticidad global, no hace sino apoyar esta explicación. Como veremos a continuación, los resultados sobre la degradación térmica de estas muestras una vez que la orientación ha desaparecido por calentamiento o redisolución de la película, corroboran estas conclusiones.

B. Películas estiradas y recuperadas

Se ha preparado otra serie de muestras a partir de PVC-D, disueltas en THF y precipitadas en metanol después de estirar. Como PVC de referencia se ha empleado una parte de la película que queda entre las mordazas del Instron, que se ha disuelto en THF y precipitado en metanol. En la figura 56 se muestra la evolución de la velocidad de degradación con la relación de estirado en estas muestras (Apendice IV). Evidentemente no podemos comparar los valores absolutos de velocidad de degradación, ya que esta depende del estado físico de la muestra, estado que difiere de las muestras estiradas (película) a las recuperadas tras redisolución en THF (polímero en polvo).

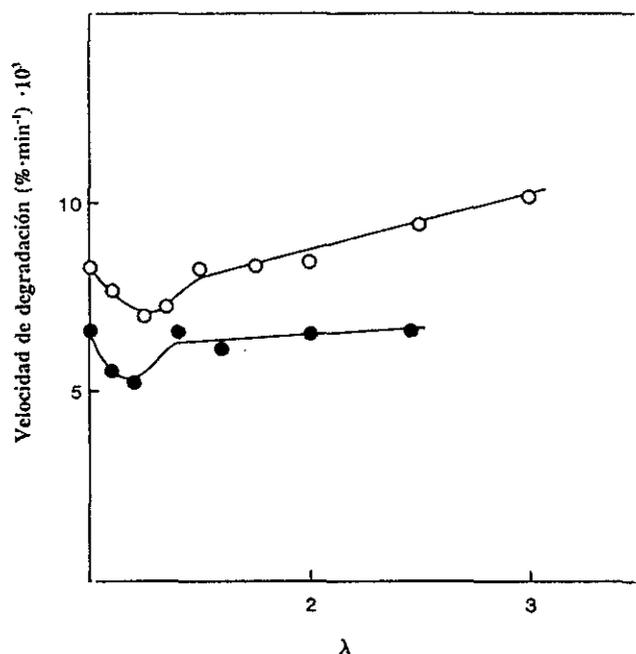


Figura 56: Velocidad de degradación de películas de PVC-D estiradas (○) y posteriormente disueltas en THF y precipitadas (●).

Como puede observarse, el paralelismo con los polímeros estirados es sorprendente, en cuanto que demuestra que los cambios estructurales responsables de la estabilización térmica

durante el estirado son prácticamente irreversibles. La figura 56 pone de manifiesto que estos cambios no pueden deberse a la orientación, ya que la disolución del polímero la elimina por completo. Por lo tanto, hay que relacionarlos en principio con el cambio conformacional antes comentado, que es el otro fenómeno que acompaña a la orientación durante el estirado. Esto confirmaría nuestra hipótesis acerca de papel de dicho cambio conformacional en la evolución del disroismo durante las primeras etapas del estirado. La irreversibilidad de este cambio conformacional es, por otra parte, fácilmente explicable si se tiene en cuenta que la conformación GTTG⁻TT es la de mayor energía potencial de las dos conformaciones de la configuración mmr, lo que explica el pequeño contenido de aquella en el polímero (45). Una vez superada la barrera de potencial rotacional, como consecuencia de estirado, sería necesario un incremento importante de la temperatura de la disolución para desplazar el equilibrio GTTG⁻TT ⇌ GTGTTT hacia la izquierda. Por ello, los resultados de la figura 56 concuerdan con las conclusiones anteriores sobre los cambios conformacionales durante el estirado, en base a la evolución de las bandas del enlace C-Cl y del dicroísmo perpendicular durante el proceso. Hay que señalar el carácter inédito de estas conclusiones. En la literatura no aparecen datos sobre la existencia de transformaciones irreversibles durante el estirado. Por otra parte, se considera la orientación de las cadenas como la única respuesta del polímero al estirado, lo que justifica el carácter reversible atribuido a este. Nuestros resultados, pese a su carácter aún exploratorio, distinguen entre este factor reversible y mayoritario, y el cambio conformacional, irreversible y responsable de un cambio de comportamiento a nivel molecular del polímero estirado como es la estabilidad térmica.

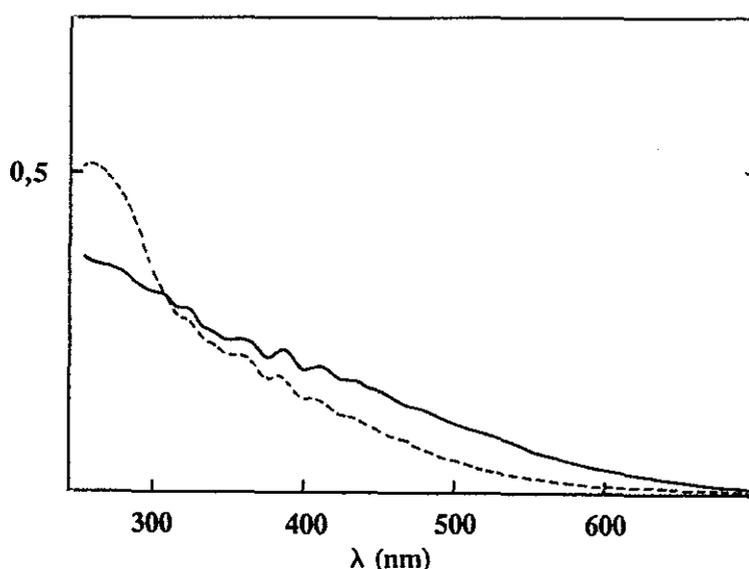


Figura 57: Espectros ultravioleta de PVC-D (—) y de PVC-D estirado hasta $\lambda=1,2$ (---) degradados tras haber sido disueltos en THF y precipitados en metanol.

El estudio de la evolución del espectro UV-Visible de los polímeros estirados antes y después de la recuperación en disolución de THF confirman plenamente la conclusión anterior sobre la correlación entre la estabilización a grados de estirado bajos y el cambio conformacional. Las figuras 55 y 57 muestran, en efecto, que tanto en el caso de los polímeros estirados como en el de estos polímeros posteriormente recuperados de su disolución en THF tiene lugar una disminución de la relación contenido en polienos largos/contenido en polienos cortos, como corresponde a la desaparición de estructuras lábiles GTTG⁻ (45).

4.7.4 Conclusión

Los resultados del presente capítulo ponen de manifiesto que el estirado de películas de PVC implica dos fenómenos diferentes: orientación molecular y el cambio conformacional irreversible GTTG⁻TT \rightleftharpoons GTGTTT en la configuración mmr. Este último se produce a grados de estirado cortos y favorece el dicroísmo perpendicular de la anterior configuración. Su existencia no había sido descubierta hasta ahora. Las variaciones de la relación dicroica de las bandas IR de vibración de tensión del enlace C-Cl con el estirado, de la intensidad relativa de las bandas del espectro con luz polarizada y sobre todo la comparación entre los polímeros estirados y los mismos polímeros recuperados de su disolución en THF a temperatura ambiente, corroboran la existencia de dicho cambio conformacional. Otro tanto cabe decir del comportamiento de los mismos polímeros en degradación térmica, a la vista de los resultados anteriores de nuestro equipo, que han demostrado la labilidad de los enlaces C-Cl en la triada isotáctica GTTG⁻TT.

Finalmente, el fenómeno de orientación molecular en el estirado se ajusta a lo publicado por otros autores (apartado 3.6).

5. Conclusiones

5. Conclusiones Generales y Comentarios

En este capítulo no se pretende hacer una relación de las conclusiones originales de las investigaciones llevadas a cabo, sino resaltar las más importantes, así como su contribución específica en una de las áreas más importantes de la ciencia de los polímeros, como es la relación entre las características específicas y generales a todos los polímeros, que denominamos microestructura y los comportamientos físicos del material que determinan sus propiedades. En este campo concreto existía, al plantearnos los trabajos de esta tesis doctoral, una acusada falta de referencias. En este trabajo no sólo se ha intentado subsanar, aunque de forma necesariamente preliminar, esta carencia. Sobre todo hemos reflexionado sobre la raíz de la misma con el fin de no incurrir en la rutina que suele inspirar gran parte de las investigaciones encuadradas en la denominación genérica "relación estructura-propiedades". A continuación comentamos las conclusiones de esta tesis que constituyen aportaciones inéditas y concluyentes en las áreas del conocimiento que se indican.

1. Naturaleza de las correlaciones conseguidas

Como se ha dicho en el planteamiento de las acciones de investigación llevadas a cabo, nuestra meta es encontrar correlaciones inequívocas entre la fenomenología de las diferentes propiedades físicas y la microestructura del polímero, entendiendo por esta las configuraciones terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas, las conformaciones locales posibles en ellas y la propia longitud de las secuencias tácticas correspondientes. El valor de las correlaciones reside precisamente en su carácter inapelable gracias a que en trabajos paralelos en nuestro laboratorio se ha conseguido la preparación de polímeros-modelo con contenido en configuraciones mmr y rrmr (terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas respectivamente) rigurosamente controlada.

Esta modelización estructural distingue la naturaleza de las correlaciones obtenidas de las de los resultados habituales en el mismo campo. En efecto, tanto desde la comparación experimental del comportamiento de familias de polímeros como desde la simulación o modelización teórica se obtiene una información de carácter macroscópico con su valor estadístico correspondiente. Por el contrario, los resultados obtenidos desde la modelización estructural no son necesariamente generalizables a todos los polímeros, aunque lo sean los aspectos microestructurales objeto de estudio en nuestro trabajo. Sin embargo proporcionan información concreta sobre la naturaleza de los procesos físicos responsables de las propiedades y, con ello, ayudan al esclarecimiento de las causas moleculares de estas. A lo anterior hay que añadir otra característica importante de estas correlaciones: inician una nueva metodología para el estudio de las propiedades de los polímeros y que, en la medida en que se consiga la regulación experimental mencionada del contenido relativo en las configuraciones, puede llegar a ser general a los demás polímeros.

2. Papel determinante de la microestructura en los fenómenos de interacción molecular

En el capítulo 4.2 se ha estudiado por espectroscopía FTIR la influencia de la microestructura en la interacción entre el PVC y diversos disolventes, aditivos y poliésteres. Por una parte se ha examinado el problema a través del desplazamiento de la banda del grupo carbonilo en función de la composición de la muestra. Y, por otra, se ha estudiado la evolución cuantitativa de las bandas de absorción de la vibración de tensión del enlace C-Cl, que están relacionadas con la microestructura.

Estos estudios han permitido concluir que: i) La interacción entre el PVC y los diversos disolventes estudiados depende (Figs. 19 y 13b) del carácter blando o duro de la basicidad del disolvente. En el caso de los disolventes de carácter básico blando tiene lugar una interacción específica por las configuraciones mmr terminales de secuencias isotácticas. Por el contrario, cuando el carácter básico duro aumenta no se produce tal especificidad en la interacción. Ello es debido al hecho de que los átomos de hidrógeno metilénicos en las configuraciones mmr y rrmr pueden clasificarse como de carácter ácido blando o duro respectivamente en base a la teoría HSAB (hard-soft acid base theory) bien conocido en química orgánica.

ii) El carácter selectivo de la interacción se confirma igualmente en el caso de los poliésteres o ésteres cuya interacción con el PVC ha sido estudiada (Fig. 13a). En efecto, por debajo de una proporción determinada de agente de interacción, la interacción entre este y el PVC es superior a las interacciones PVC-PVC y agente-agente. Dicha proporción crítica depende asimismo de la basicidad del agente. Por otra parte, a diferencia de los disolventes, la basicidad de los agentes de interacción no es suficiente para vencer las interacciones PVC-PVC por las partes asociadas a la configuración rrmr.

iii) La especificidad de la interacción con el PVC se confirma con el comportamiento de un mismo disolvente o agente de interacción en mezclas con polímeros de contenido en isotacticidad diferente (Fig. 14)

iv) Finalmente la evolución cuantitativa de la intensidad de las bandas IR del enlace C-Cl han permitido demostrar que el grado de preferencia del disolvente para interactuar con la configuración mmr varía paralelamente al carácter básico blando del mismo.

3. Degradación térmica del PVC en mezclas con agentes de interacción portadores de la función éster. Corroboración del carácter estereoespecífico de la interacción polímero-aditivo.

En el capítulo 4.3 se ha demostrado que la presencia de un agente de interacción (ésteres o poliésteres) produce una estabilización térmica del polímero en cuanto a la

velocidad de degradación y la proporción de polienos largos, característicos de la presencia de la configuración mmr en la conformación lábil GTTG⁻TT disminuyen (Figs. 22 y 23)

Sorprendentemente el grado de estabilización se corresponde con el grado de estereoespecificidad de la interacción entre el aditivo y el PVC. Ello permite atribuir dicha estabilización a la inmovilización de las conformaciones lábiles GTTG⁻TT de la configuración mmr como consecuencia de la interacción específica con el aditivo correspondiente.

Estos resultados corroboran por una parte el carácter estereoespecífico de la interacción con el PVC y por otra el papel determinante de las conformaciones GTTG⁻ de la triada isotáctica en los mecanismos de degradación, ampliamente estudiados en nuestro laboratorio.

4. Papel de la microestructura en la relajación α

En el capítulo 4.4 se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de la microestructura en la dinámica molecular por espectroscopía dieléctrica. Es importante señalar que los polímeros estudiados son los productos de la sustitución nucleófila del PVC con tiofenolato sódico en el disolvente ciclohexanona. Como se ha visto en el capítulo 2, hasta conversiones no superiores al 10% la diferencia esencial entre los polímeros es que el contenido en configuraciones mmr ligadas a secuencias isotácticas largas disminuye progresivamente. En cambio en el disolvente metilpirrolidona la disminución de estas estructuras aun grado de sustitución dado es menor ya que la reacción tiene lugar también por la configuración rrmr. Por consiguiente este es el parámetro determinante del comportamiento de las muestras de polímero estudiadas.

Los resultados más sobresalientes aparecen en las figuras 32 y 33, donde puede verse como el parámetro β , que está relacionado con el grado de interacción entre las unidades que participan en el movimiento molecular de la transición (Fig. 32) y los tiempos de relajación observado y microscópico (Fig. 33) aumentan con la conversión en el intervalo estudiado.

Por otra parte este comportamiento es más acusado cuando la sustitución tiene lugar en ciclohexanona con respecto a la metilpirrolidona. Las correlaciones de las figuras 32 y 33 son por tanto concluyentes: tanto el aumento de β y de los tiempos de relajación como las diferencias observadas entre los dos disolventes son atribuibles a la desaparición de configuraciones mmr ligadas a secuencias isotácticas largas.

Es importante destacar que en esta correlación radica la originalidad de los resultados. No obstante, el comportamiento de las figuras 32 y 33 ha sido interpretado en base a la movilidad e interacciones cadena-cadena en el entorno de la configuración mmr. Pero insistimos en que la verdadera contribución original es la correlación fenomenológica encontrada.

5. Microestructura y relajación β . Aplicación al fenómeno de la antiplastificación.

En el capítulo 4.5 se ha efectuado el estudio por análisis termomecanodinámico de la evolución de la relajación β con el grado de sustitución en el disolvente ciclohexanona, cuyo efecto en la microestructura se ha recordado en el apartado anterior. Paralelamente se ha estudiado la evolución de la relajación β del mismo polímero plastificado con DOP a diferentes grados, o en mezclas con cantidades crecientes de estearato de butilo, que interacciona muy selectivamente con la configuración mmr (capítulo 4.2). Las figuras 34, 38 y 37 respectivamente dan cuenta de los resultados obtenidos.

Una vez más la analogía entre los tres comportamientos (y con otras mezclas igualmente estudiadas en el capítulo) da lugar a una correlación sorprendente pero inequívoca: la relajación β está directamente relacionada con la discontinuidad estructural que representa la secuencia mmr. Por otra parte esta correlación, junto con el carácter estereoespecífico de la interacción entre el polímero y el DOP (capítulo 4.2) permiten proponer una interpretación plausible del fenómeno de la antiplastificación (rigidización local de un polímero en presencia de pequeñas cantidades de plastificante) como el resultado de la inmovilización de estructuras mmr en el polímero por su interacción con el plastificante.

6. Microestructura y envejecimiento físico

En el capítulo 4.6 se ha llevado a cabo un estudio sobre la evolución del envejecimiento físico con el grado de sustitución nucleófila en ciclohexanona. El estudio ha sido efectuado en condiciones experimentales tales que todos los factores susceptibles de influir en el valor de la energía térmica absorbida después del envejecimiento han sido constantes. El estudio paralelo del comportamiento de tres polímeros no modificados con contenido en isotacticidad muy diferente ha sido realizado en las mismas condiciones.

Las figuras 45 y 46 resumen el comportamiento correspondiente a ambos estudios. Ambos demuestran la existencia de una importante correlación: la energía térmica absorbida en la transición vítrea aumenta a medida que disminuye el contenido en estructuras mmr y la variación correspondiente muestra que este aumento no es lineal y que tiende hacia un valor máximo. En la figura 46, además del efecto anterior del contenido en isotacticidad (a cualquier tiempo de envejecimiento el calor absorbido es tanto mayor cuanto menos isotáctico es el polímero) se demuestra la tendencia hacia un valor máximo del calor absorbido a medida que los tiempos de envejecimiento aumentan. Ello confirma la correlación anterior al eliminar posibles efectos relacionados con la experiencia en la comparación de comportamientos a tiempos de envejecimiento prefijados.

Una vez más se insiste en el carácter definitivo de la correlación encontrada independientemente del grado de validez de la interpretación dada en cuanto al mecanismo

del comportamiento del capítulo 4.6 (aumento de la reticencia la movimiento rotacional en mnr a medida que desaparecen las conformaciones GTTG⁻TT en esa secuencia y sucesivamente, las conformaciones GTGTTT en configuración mnr ligadas a secuencias isotácticas largas).

7. Microestructura y fenómenos de orientación molecular

Finalmente en el capítulo 4.7 se ha estudiado el efecto de la microestructura en la orientación molecular producida en el estirado de películas de PVC. El estudio se ha efectuado midiendo la evolución de las bandas IR de tensión del enlace C-Cl, y en particular, evaluando la relación dicroica de las bandas más sensibles a la estructura conformacional de las configuraciones mnr y rnr terminales de secuencias isotácticas y sindiotácticas.

La conclusión más importante y hasta ahora desconocida en la literatura es que junto con el fenómeno de orientación inherente al alineamiento molecular, sobre todo en las secuencias asociadas a la configuración rnr (Fig. 50), se ha puesto de manifiesto una orientación complementaria a grados de estirado bajos que, en base a la evolución de la relación dicroica de las bandas a 614 cm^{-1} es atribuible al cambio conformacional GTGTTG⁻TT \rightleftharpoons GTGTGTTT en las configuraciones mnr en conformación GTTG⁻TT producida durante la polimerización. Además el estudio FTIR efectuado con las mismas películas estiradas pero posteriormente sometidas a temperaturas de 100°C (inmersión en agua hirviendo) o después de la disolución y preparación de nuevas películas (Figs. 51 y 52) demuestra que el cambio conformacional es irreversible, lo que constituye una aportación original al conocimiento de los fenómenos moleculares inherentes a la orientación molecular en tratamientos físicos. La irreversibilidad del cambio conformacional y el acontecimiento del mismo durante el estirado se confirma con los estudios de degradación térmica de las películas en función del grado de estirado y de los mismos polímeros recuperados por la disolución y precipitación de las películas. Las figuras 54, 55 y 56 muestran, en efecto, una estabilización del material cuando la conformación GTTG⁻TT ha desaparecido según el estudio anterior (la labilidad de esta conformación en la estructura mnr ha sido ampliamente estudiada en nuestro laboratorio, véase capítulo 3.2). Lo sorprendente y definitivo de este resultado se confirma con el comportamiento similar observado en los polímeros recuperados (Fig. 56).

Consideración final

Es de destacar que las correlaciones microestructura-propiedades físicas de carácter fenomenológico, obtenidas en los diferentes capítulos de la tesis son contribuciones inéditas al conocimiento en este campo de la ciencia de los polímeros. Dichas correlaciones constituyen una plataforma de salida hacia la generalización de las ideas originales surgidas en las investigaciones realizadas.

6. Bibliografia

1. Comprehensive Polymer Science, "The Synthesis, Characterization, Reactions and Applications of Polymers", Ed. G.Allen y J.C. Bevington, Pergamon Press, Gran Bretaña, (1989), Vol. 2, p.49
2. N. Guarrotxena, G. Martínez, J.M. Gómez-Elvira y J. Millán, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 189, (1994)
3. O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, N.Y. 1979
4. J. V. Koleske, "Polymer Blends", D.R. Paul and S. Newman, Eds., Academic Press, N.Y. 1978
5. J.M. Lehn, "Supramolecular Chemistry, Molecular Information and the Design of Supramolecular Materials" Main Lecture, 34th Iupac Int. Macromolecules, Prague 1992.
6. M. Rätzsch, G Handel, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **38**, 81 (1990)
7. M.M. Coleman, J. Zarian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 837 (1979)
8. M.M. Coleman, D.F. Varnell, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1403 (1980)
9. E.B. Mano, E.E.C. Monteiro, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 155 (1981)
10. R. E. Prud´homme, *Polym. Eng. & Sci.*, **22**, 90 (1982)
11. E. Benedetti, F. Posar, A. D´Alessio, P. Vergamini, G. Pezzin, M. Pizzoli, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1187 (1985)
12. M. Theodorou, B. Jasse, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2263 (1983)
13. F. Cangelosi, M.T. Shaw, *Pol. Eng. & Sci.*, **23**, 669, (1983)
14. D. F. Varnell, E. J. Moskala, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Polym. Eng. & Sci.*, **23**, 658 (1983)
15. A. Ye. Chalykh, I. N. Sapozhnikova, R. A. Bulgakova, N. P. Sokolova, *Polym. Bull.*, **4**, **19**, 501 (1988)
16. De-Zhu Ma, R. E. Prud´homme, *Polymer*, **31**, 917 (1990)
17. D. L. Tabb, J. L. Koenig, *Macromolecules*, **8**, 929 (1975)
18. E. B. Mano, E. Monteiro, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 533 (1984)
19. D.J. Walsh, S. Rostami, *Adv. Polym. Sci.*, **70**, 157
20. J. Pouchly, J. Biros, *Polym. Letters*, **7**, 463 (1969)
21. A. Garton, M. Aubin, R.E. Prud´homme, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 45 (1983)
22. G. P. Mikhailov, D. M. Mirkamilov, Y. Y. Gotlib, A. M. Lobanov, B. Z. Volchek, *Polym. Sci. URSS*, **9**, 2219 (1967)
23. P.H. Mutin, J.M. Guenet, *Macromolecules*, **22**, 843 (1989)
24. S.J. Guerrero, A. Keller, P.L. Soni, P.H. Geil, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B20**, 161 (1981)
25. N. Guarrotxena, G. Martínez, J.M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Eur. Polym. J.*, **29**, 685 (1993)
26. G. Martínez, N. Guarrotxena, J.M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Polym. Bull.*, **28**, 427 (1992)
27. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *Polym. Bulletin*, **23**, 233 (1990)
28. Nekane Guarrotxena, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (1994)
29. D.J. Walsh, S. Rostami, *Adv. Polym. Sci.*, **70**, 152
30. *Comprehensive Polym. Sci.*, **1**, Allen, Bevington Ed. Pergamon Press, Gran Bretaña (1989), p.434
31. *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*, **8**, 2^a Ed. John Wiley & Sons, Inc. (1987), p.66
32. M. M. Coleman, P. Painter, *Appl. Spectrosc.*, **20**, 255 (1984)

33. A. Garton, P. Cousin, R. E. Prud'homme, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2275 (1983)
34. J.W. Barlow, D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 985 (1981)
35. D. Braun, E. Bezdadea, "Theory of Degradation and Stabilization Mechanisms" en *Encyclopedia of PVC*, Eds. L.I. Nass, C.A. Heiberger, Marcel Dekker, New York, 2^a Ed., 1988, Vol. 1, p.397
36. W.H. Starnes Jr, *Dev. Polym. Degr.*, **3**, 135, (1981)
37. A. Guyot, M. Bert, P. Burille, M.F. Llauro, A. Michel, *Pure Appl. Chem*, **53**, 401 (1981)
38. T. Hjertberg, E.M. Sörvik, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 17**, 983 (1982)
39. A. Guyot, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 833 (1985)
40. J. Millán, M. Carranza, J. Guzman, *J. Polym. Sci., Symp. Ed.*, **42**, 1411 (1973)
41. J. Millán, E.L. Madruga, G. Martínez, *Angew. Makromol. Chem.*, **45**, 177 (1975)
42. G. Martínez, J. Millán, M. Bert, A. Michel, A. Guyot, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A12**, 489 (1978)
43. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*, **18**, 505 (1980)
44. J. Millán, E.L. Madruga, G. Martínez, *Angew. Makromol. Chem.*, **46**, 81 (1975)
45. J. Millán, G. Martínez, M.L. Jimeno, P. Tiemblo, C.Mijangos, J.M. Gómez-Elvira, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **48/49**, 403 (1991)
46. G. Martínez, C. Mijangos, J.L. Millán, D.L. Gerrard, W.F. Maddams, *Makrom. Chem.*, **180**, 2937 (1979)
47. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 33 (1983)
48. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1077 (1985)
49. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1735 (1984)
50. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, D.L. Gerrard, W.F. Maddams, *Makromol. Chem.*, **185**, 1277 (1984)
51. G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, *Polym. Bull.*, **13**, 151 (1985)
52. G. Martínez, J.M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Polym. Deg. Stab.*, **40**, 1 (1993)
53. W.F Maddams, "Degradation and Stabilization of PVC", Ed. E.D. Owen, Elsevier Appl. Sci. Publishers, London 1984, p.137
54. M.K. Naqvi, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C25**, 119 (1985)
55. M.K. Naqvi, *J. Sci. Ind. Research*, **45**, 449 (1986)
56. J. Wypych, "Poly(vinyl chloride) Stabilization" Ed. A.D. Jenkins, Elsevier Sci. Publishers, Amsterdam (1986)
57. L. Goulet, R.E. Prud'homme, *Eur. Polym. J.*, **22**, 529 (1986)
58. G. Martínez, P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Rev. Plast. Mod.*, **62**, 619 (1991)
59. D. Braun, B. Böhringer, W. Knoll, N. Eidam, W. Mao, *Angew. Makromol. Chem.*, **181**, 23 (1990)
60. A.A. Yassin, M.W. Sabaa, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C30**, 491 (1990)
61. I. C. McNeill, S. Basan, *Polym. Deg. Stab.*, **41**, 311 (1993)
62. I.C. McNeill, J.G. Gorman, *Polym. Deg. Stab.*, **33**, 263 (1991)
63. I.C. McNeill, S. Basan, *Polym. Deg. Stab.*, **39**, 145 (1993)
64. J. Oremusová, P. Simon, L.Valko, P. Kolarík, *Chem. Papers*, **43**, 721 (1989)
65. G. Ellinghorst, D.O. Hummel, *Angew. Makromol. Chem.*, **63**, 157 (1977)
66. J. Behnisch, H. Zimmermann, H. Anders, *Polym. Deg. Stab.*, **13**, 113 (1985)
67. A.H. Frye, R.W. Horst, *J. Polym. Sci.*, **40**, 419 (1959)
68. A.H. Frye, R.W. Horst, *J. Polym. Sci.*, **45**, 1 (1960)

69. A.H. Frye, R.W. Horst, M.A. Paiobagis, J. Polym. Sci. **A12**, 1765, 1785, 1801 (1964).
70. J. Millán, D. Braun, Die Angew. Makromol. Chem., **9**, 186 (1969)
71. W. Wrasidlo, Adv. Polym. Sci., **13**, 29 (1974)
72. J.H. Gibbs, E.A. Dimarzio, J. Chem. Phys., **28**, 373 (1958)
73. A. Blumen, Lecture Notes in Physics, **277**, 1 (1985)
74. S. Havriliak, S. Negami, Polymer, **8**, 161 (1967)
75. G. Williams, Adv. Polym. Sci., **33**, 59
76. D.J. Plazek, K.L. Ngai, Macromolecules, **24**, 1222 (1991)
77. L.K. Ngai, D.J. Plazek, J. Polym. Sci., Polym. Phys., **24**, 619 (1986)
78. F.E. Karasz, W.J. MacKnight, Macromolecules, **1**, 537 (1968)
79. J.J. del Val, J. Colmenero, C. Mijangos, G. Martínez, J. Millán, Makromol. Chem., **190**, 893 (1989)
80. A. Alegría, E. Macho, J. Colmenero, Macromolecules, **24**, 5196 (1991)
81. C.M. Roland, K.L. Ngai, Macromolecules, **24**, 2261 (1991)
82. J.J. del Val, A. Alegría, J. Colmenero, C. Mijangos, G. Martínez, J.L. Millán, Makromol. Chem., **190**, 3257 (1989)
83. R.W. Rendell, K.L. Ngai, G.R. Fong, J.J. Aklonis, Macromolecules, **20**, 1070, (1987) y referencias citadas.
84. Tesina Amaia
85. E.A. DiMarzio, "Structure and Mobility in Molecular and Atomic Glasses", Annals of the New York Academy of Sciences, Ed.: J.M. O'Reilly, M. Goldstein, **371** (1981), p.1
86. M. Goldstein, "Structure and mobility in molecular and atomic glasses", Annals of the New York Academy of Sciences, Ed.: J.M. O'Reilly, M. Goldstein, **371** (1981), p.305
87. F. Alvarez, A. Alegría, J. Colmenero, Physical Review B, **44**, 7305 (1991)
88. A. Alegría, J. Colmenero, I. Tellería, E. Guerrica-Echevarría, Reunión Nacional de Materiales Polímeros, Valencia, 1991
89. R.M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 378 (1941)
90. P. Ghersa, Modern Plastics, 135 (1958)
91. G. Pezzin, G. Ajroldi, C. Garbuglio, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 2553 (1967)
92. G. Pezzin, G. Ajroldi, T. Casiraghi, C. Garbuglio, G. Vittadini, J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1839 (1972)
93. W.J. Jackson, J.R. Caldwell, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 211 (1967)
94. W.J. Jackson, J.R. Caldwell, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 227 (1967)
95. N. Kinjo, T. Nakagawa, Polym. J., **4**, 143 (1973)
96. G.P. Mikhailov, D.M. Mirkamilov, Y.Y. Gotlib, A.M. Lobanov, B.Z. Volchek, Polym. Sci. URSS, **9**, 2219 (1967)
97. J.J. del Val, J. Colmenero, C. Mijangos, G. Martínez, J.L. Millán, Makromol. Chem., **190**, 893 (1989)
98. J. Kolarik, Adv. Polym. Sci., **46**, 119 (1982)
99. E.W. Fischer, G.P. Hellmann, H.W. Spiess, F.J. Hörth, U. Ecaris, M. Wehrle, Makromol. Chem. Suppl., **12**, 189 (1985)
100. S.J. Guerrero, Macromolecules, **22**, 3480 (1989)
101. G.D. Butzbach, J.H. Wendorff, Polymer, **32**, 1155 (1991)
102. S.L. Anderson, E.A. Grulke, P.T. DeLassus, C.W. Kocher, B.G. Landes, A.C.S Polym. Preprints, **33**, 128 (1992)
103. H.W. Bree, J. Heijboer, L.C.E. Struik, A.G.M. Tak, J. Polym. Sci., Phys. Ed., 1857 (1974)
104. G. Bergman, H. Bertilsson, Y.J. Shur, J. Appl. Polym. Sci., **21**, 2953 (1977)
105. R.L. McCullough, J. Macromol. Sci., Phys. Ed., **B9**, 97 (1974)

106. R.H. Boyd, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 365 (1976)
107. R.D. Andrews "*Transitions and Relaxations in Polymers*", *J. Polym. Sci.*, **C14**, 261 (1966)
108. E.R. Harrell, R.P. Chartoff, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 362 (1974)
109. M. Pizzoli, G. Pezzin, G. Ceccorulli, *J. Macromol. Sci., Phys. Ed.*, **B14**, 241 (1977)
110. L.C.E. Struik, "*Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*", Elsevier, (1978)
- 111 V. Vittoria, *Polym. Comm.*, **28**, 199 (1987)
112. H.H.D. Lee, F.J. McGarry, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B29**, 185 (1990)
113. A.J. Kovacs, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 394 (1963)
114. R. Pixa, B. Grisoni, T. Gay, D. Froelich., *Polym. Bull.*, **16**, 381 (1986)
115. R.J. Roe, S.K. Lo, R.P. Chartoff, *Polym. Prep.* **17**, 167 (1976)
116. S.E.B. Petrie, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **10**, 1255 (1972)
117. A.J. Kovacs, "*Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses*", *Lecture Notes in Physics*, **277**, 167, Springer-Verlag (1985)
118. J.M. Hutchinson, J.J. Aklonis, A.J. Kovacs, *Polym. Preprints*, **16**, 94 (1975).
119. J.M. Hutchinson, A.J. Kovacs, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1575 (1976)
120. R.E. Robertson, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **63**, 173 (1978)
121. S. Matsuoka, G.H. Fredrickson, G.E. Johnson, "*Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses*", *Lecture Notes in Physics*, **277**, 188, Springer-Verlag (1978)
122. H.H.D. Lee, F.J. McGarry, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B29**, 11 (1990)
123. Y. Shindo, B.E. Read, R.S. Stein, *Makromol. Chem.*, **118**, 272 (1968)
124. M. Theodorou, B. Jasse, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **24**, 2643 (1986)
125. P. Chabot, R.E. Prud'homme, M. Pézolet, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 1283 (1990)
126. J.P. Faivre, Z. Xu, J.L. Halary, B. Jasse, L. Monnerie, *Polymer*, **28**, 1885 (1987)
127. A.D. Gabarayeva, N.I. Shishkin, *Polym. Sci. USSR*, **15**, 3146 (1973)
128. M.E.R. Robinson, D.I. Bower, W.F. Maddams, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **16**, 2115 (1978)
129. M. Kashigawi, I.M. Ward, *Polymer*, **13**, 145 (1972)
130. S. Hibi, M. Maeda, H. Kubota, T. Miura, *Polymer*, **18**, 137 (1977)
131. A.A. Darinskii, I.M. Neyelov, *Polym. Sci. USSR*, **20**, 2679, (1978)
132. Z. Xu, B. Jasse, L. Monnerie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 355 (1989)
133. M. Theodorou, B. Jasse, L. Monnerie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 445 (1985)
134. L.F. King, F. Noël, *Polym. Eng. & Sci.*, **12**, 112 (1972)
135. G. Ceccorulli, M. Pizzoli, M. Scandola, G. Pezzin, G. Crose, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B20**, 519, (1981)
136. J.V. Koleske, R.D. Lundberg, *J. Polym. Sci., A-2*, 795 (1969)
137. E.M. Woo, J.M. Barlow, D.R. Paul, *Polymer*, **26**, 763 (1985)
138. R.E. Prud'homme, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1138 (1982)
139. K.J. Beirnes, C.M. Burns, *J Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2561 (1986)
140. D.R. Paul, N. Seymour, "*Polymer Blends*", (1978), **Vol. 1**, p. 199

141. J.L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **54**, 87
142. J.J. Ziska, J.W. Barlow, D.R. Paul, *Polymer*, **22**, 918 (1981)
143. H.E Bair, P.C. Warren, *J. Macromol. Sci.* **B20**, 381 (1981)
144. W.M. Coleman III, B.M. Gordon, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 304 (1988)
145. Laurence, C.; Berthelot, M.; Helbert, M.; *Spectrochim. Acta*, **41A**, 883 (1985)
146. F.A. Carey y R.J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Plenum Press, New York (1977), Part A, 3rd Ed. p.287
147. R.G. Pearson, J. Songstand, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1827 (1967)
148. R.G. Pearson, *J. Chem.Ed.*, **45**, 581, 643 (1968)
149. T.L. Ho, *Chem. Rev.*, **75**, 1 (1975)
150. S. Krimm, V.L. Folt, J.J. Shipman, A.R. Berens, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 2621 (1963)
151. S. Krimm, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **2**, 1009 (1964)
152. A.I. Scott, "*Interpretation of the Ultraviolet-Visible Spectra of Natural Products*", International Series of Monographs on Organic Chemistry, **7**, Ed. D.H.R. Barton y W. Doering, Pergamon Press, 1964, p. 52-54
153. V.D. Daniels, N.H. Rees, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2115 (1974)
- 154 I.K. Varma, S.K. Dhara, M.Varma, T.S. Biddapa, *Angew. Makromol. Chem.*, **154**, 67 (1987)
155. K.L. Ngai, *J. Non-Crystalline Solids*, **131-133**, 80 (1991)
156. A. Alegria, Tesis Doctoral, Univ. País Vasco, (1984)
157. J.J. del Val, J. Colmenero, G. Martínez, J.L. Millán, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **32**, 871 (1994)
158. J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, J.M. Gómez-Elvira, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **29**, 185 (1989)
159. J.M. Cowie, "*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*" Capítulo 13 "Mechanical Properties" Blackie & Sons Ltd., Glasgow and London (1991), 2nd edition
160. R. Benavente, E. Pérez, J.M. Pereña, *Rev. Plást. Mod.*, **775**, (1991)
161. "*Comprehensive Polymer Science*", Pergamon Press, Oxford, (1989), vol **2**, Cap. 16
162. S.V. Wolfe, D.A. Tod, *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A26**, 249 (1989)
163. T. Murayama, "*Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*", Materials Science Monographs 1, Elsevier Scientific Publ. Company (1978), Cap. 1
164. T. Shimanouchi, M. Tasumi, Y.Abe, *Makromol. Chem.*, **86**, 43 (1965)
165. J. Millán, G. Martínez, C.Mijangos, *Polym. Bull.*, **5**, 407 (1981)
166. G.Martínez, C.Mijangos, P. Terroba, J.Millán, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **26**, 1629 (1988)
167. S.E.B. Petrie, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B12**, 225 (1976)
168. C.R. Foltz, P-V. McKinney, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2235 (1969)
169. A.R. Berens, I.N. Hodge, *Macromolecules*, **15**, 756 (1982)
170. J. Pérez, J.Y. Cavaille, R. Díaz-Calleja, J.L. Gómez-Ribelles, M. Monleón, A. *Makromol. Chem.*, **192**, 2141 (1991)

7. Apéndices

Apéndice I: Fenómenos de Interacción

Tabla 1: Frecuencia (cm^{-1}) de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PEA en mezclas con PVC-C (C), PVC-E (E) y PVC-G a temperatura ambiente.

χ_{PEA}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (C)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (E)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (G)
0,039	1736,4	1736,4	-
0,083	-	1736,5	1736,9
0,135	1736,4	1737,3	-
0,267	1737,7	1738,4	1738,8
0,353	-	1738,8	-
0,593	1738,7	-	-
1,000	1739,0	1739,0	1739,0

Tabla 2: Posición de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PEA en mezclas con PVC-C a 60°C .

χ_{PEA}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})
0,039	1737,3
0,135	1737,3
0,195	1737,6
0,593	1738,0
1,000	1738,0

Tabla 3: Anchura media (cm^{-1}) de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PEA en mezclas con PVC-C.

χ_{PEA}	$\Delta\nu_{1/2}$
0,039	22,4
0,135	22,9
0,267	22,1
0,353	18,8
1,000	17,5

Tabla 4: Posición (cm^{-1}) y anchura (cm^{-1}) de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PAr en mezclas con PVC-C a temperatura ambiente.

χ_{PAr}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\Delta\nu_{1/2}$
0,019	1739,8	21,9
0,042	1739,8	22,9
0,070	1739,8	21,6
0,149	1740,3	21,1
0,207	1740,5	21,0
0,411	1740,3	-
1,0	1739,8	20,1

Tabla 5: Posición de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1}) del DOP en mezclas con PVC-C (C) y con PVC-G (G).

χ_{DOP}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (C)	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (G)
0,008	1722,0	1722,5
0,017	1722,1	-
0,027	1722,4	-
0,038	1722,7	1723,6
0,079	1724,2	1725,5
0,138	1725,8	1726,4
0,193	1726,6	1728,2
1,000	1730,0	1730,0

Tabla 6: Posición (cm^{-1}) de la banda de tensión $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la CH en mezclas con PVC-G, y desplazamiento de esta banda en la mezcla respecto de la banda en el disolvente puro.

χ_{CH}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}$
0,022	1706,3	8,7
0,042	1706,8	8,2
0,060	1706,9	8,1
0,085	1707,4	7,6
0,105	1707,5	7,5
0,105	1707,1	7,9
0,115	1707,1	7,9
0,125	1707,8	7,2
0,150	1707,9	7,1
0,175	1708,3	6,7
0,242	1708,8	6,2
1,000	1715,0	0,0

Tabla 7: Posición y anchura (cm^{-1}) de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la MP en mezclas con PVC-C.

χ_{MP}	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\Delta\nu_{\text{C}=\text{O}}$	$\Delta\nu_{1/2}$
0,010	1684,9	4,0	22,0
0,015	1684,9	4,0	22,7
0,020	1685,0	3,9	22,5
0,045	1685,2	3,8	-
0,070	1685,1	3,9	23,2
0,090	1685,4	3,6	24,2
0,105	1685,3	3,7	23,6
0,162	1685,7	3,3	26,5
1,000	1689,0	-	39,2

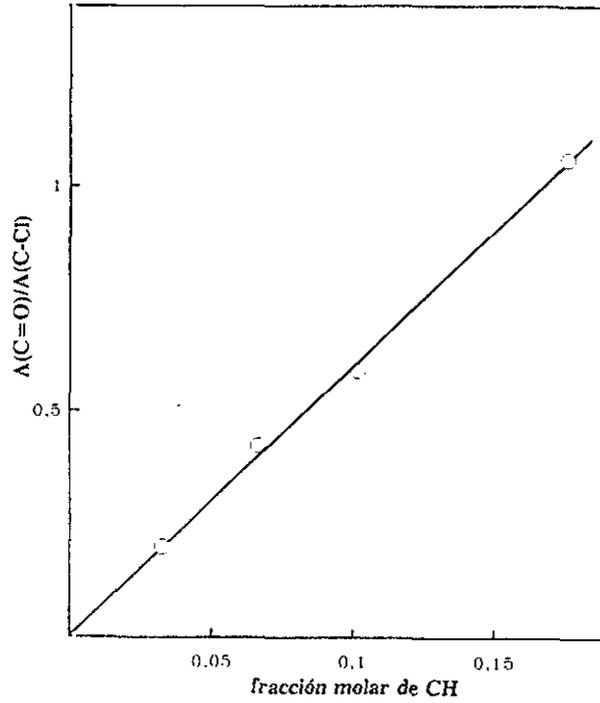


Figura 1: Recta de calibrado de las mezclas de PVC-C y CH. $A(C=O)$ y $A(C-Cl)$ son las áreas de las bandas $\nu(C=O)$ y $\nu(C-Cl)$ respectivamente

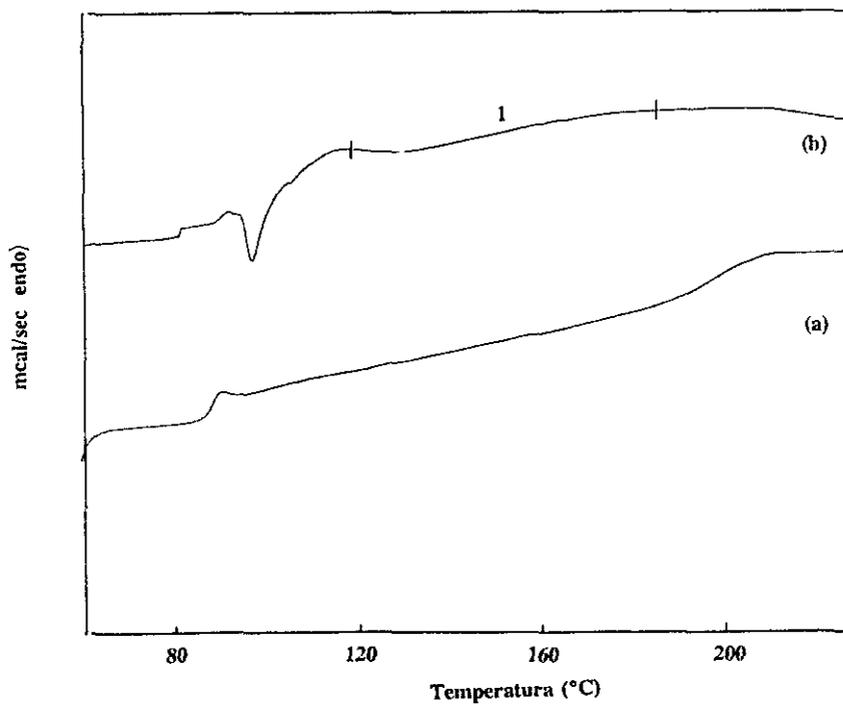


Figura 2: Termogramas de las mezclas de PVC-C y PAR con (a) un 10% en peso de PAR y (b) 80% en peso de PAR.

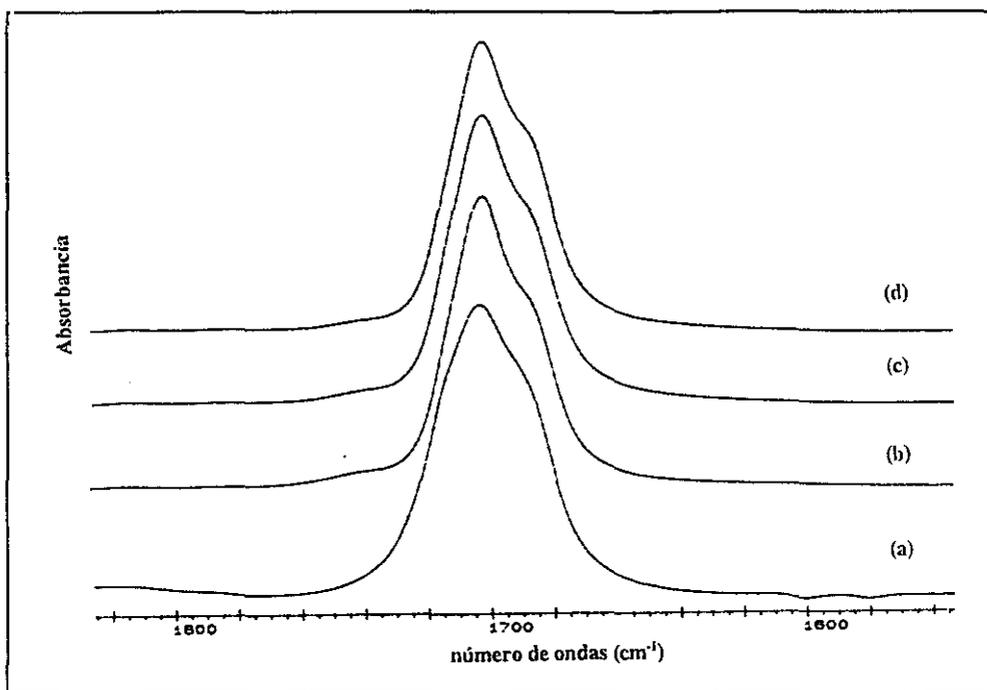


Figura 3: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del ácido esteárico en pastilla (a) y de sus mezclas (película) con PVC-C de composición 10% (b), 15% (c), 20% (d) en peso de HSt.

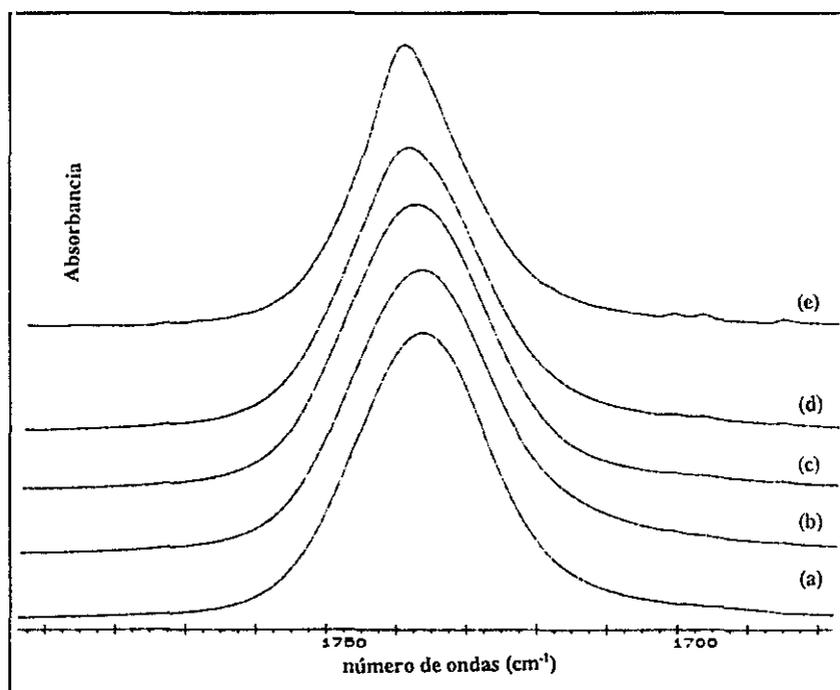


Figura 4a: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ de PEA en mezclas con PVC registrados a T ambiente. Fracción molar de PEA 0,039 (a), 0,083 (b), 0,135 (c), 0,267 (d) y 1 (e).

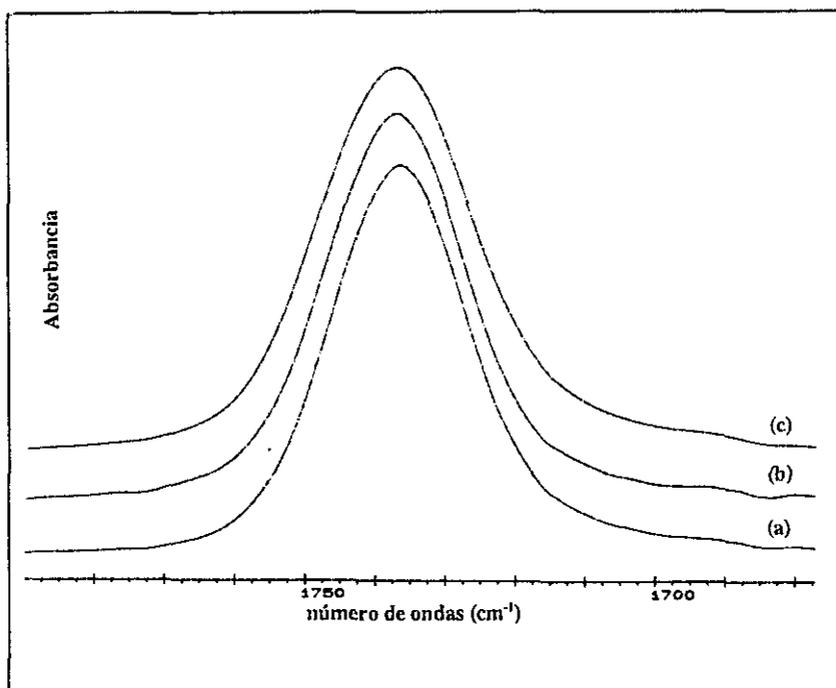


Figura 4b: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PEA en mezclas con PVC-E registrados a 60°C. Fracción molar de PEA 0,039 (a), 0,083 (b) y 0,135 (c).

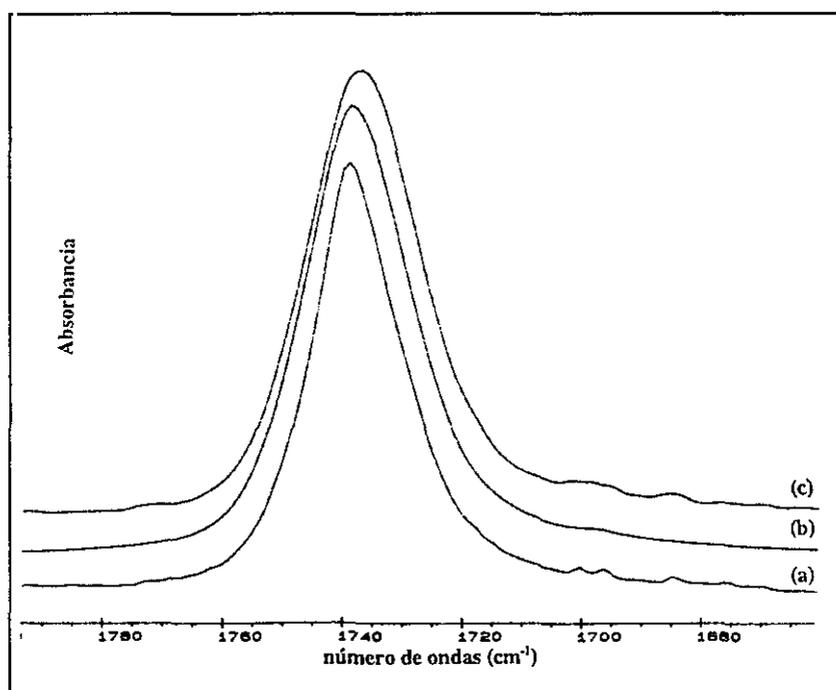


Figura 4c: Espectros IR de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ del PEA puro (a) y en mezclas al 50% en peso con PVC-G (b) y con PVC-C (c). Espectros registrados a T ambiente.

Apéndice II: Degradación de mezclas

Tabla 1: Velocidad de degradación ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) de las mezclas de PCL con los PVC A, C y F. C es la composición en moles PCL/moles PVC

C (%)	$v \cdot 10^3$ A/PCL	$v \cdot 10^3$ C/PCL	$v \cdot 10^3$ F/PCL
0,0	22,4	9,2	3,5
1,7	17,9	5,1	4,5
3,5	-	5,1	-
6,1	11,4	-	4,1
9,7	-	5,1	-
13,7	-	-	4,5
18,2	-	5,1	-
23,5	6,4	-	4,1
44,8	-	6,9	-
54,7	7,3	8,6	4,0

Tabla 2: Velocidad de degradación ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) de mezclas PEA/PVC-C.

C (%)	$v \cdot 10^3$
0,0	9,2
1,9	7,8
4,1	7,4
6,4	7,3
9,2	8,9
15,6	9,0
19,6	9,7
24,6	10,3
36,3	12,2

Tabla 3: Velocidad de degradación ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) de mezclas PAr/PVC-C.

C (%)	$v \cdot 10^3$
0,0	9,2
0,5	7,3
1,9	6,7
4,4	6,7
7,5	6,5
11,6	6,7
17,4	6,6
21,3	9,0
26,2	9,1
40,7	8,8
69,8	9,0

Tabla 4: Velocidad de degradación ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) de las mezclas PVC-C/DOP (PVC-C en forma de pastilla).

C (%)	$v \cdot 10^3$ ($\% \cdot \text{min}^{-1}$)
0,0	9,1
0,8	8,0
1,8	6,7
2,2	8,2
2,8	8,9
4,0	8,6
5,3	8,8

Tabla 5: Velocidad de degradación ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) de las mezclas HSt/PVC-C

C (%)	$v \cdot 10^3$
1,1	10,6
2,4	10,9
3,8	11,5
6,3	13,0
7,3	13,7

Tabla 6: Velocidad de degradación ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) de las mezclas de BuSt con PVC-A (A), PVC-C (C) y PVC-F (F).

C (%)	$v \cdot 10^3$ (A)	$v \cdot 10^3$ (C)	$v \cdot 10^3$ (F)
0,0	22,4	9,2	3,5
0,4	-	8,1	-
1,0	20,2	7,7	-
2,0	18,2	7,4	3,1
3,2	15,6	8,0	-
4,5	-	8,0	-
4,6	13,2	-	3,2
7,7	12,7	-	-
7,9	-	8,0	3,1
12,2	11,4	-	-
15,1	12,3	-	-

Tabla 7: Velocidad de degradación ($\% \cdot \text{min}^{-1}$) de la mezcla PVC-A/DOP.

C (%)	$v \cdot 10^3$
0,0	22,4
0,8	19,0
1,8	17,5
2,8	14,8
3,9	11,1
5,1	9,5
8,7	9,2

Tabla 8: Temperaturas de descomposición inicial T_i (K) de las mezclas de PVC-C con PCL, PEA y PAr. Velocidad de calentamiento $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

C_{PEA} (%)	T ($^\circ\text{C}$)	C_{PCL} (%)	T ($^\circ\text{C}$)	C_{PAr} (%)	T ($^\circ\text{C}$)
0,0	252,0	0,0	252,0	0,0	252,0
4,1	259,5	1,7	259,0	0,5	255,0
9,2	264,8	3,5	264,0	4,4	258,0
15,6	264,6	13,7	265,6	11,6	260,5
19,6	266,4	54,7	268,0	26,2	263,0
24,6	265,0	219,0	272,4	69,8	266,0
36,3	266,4	-	-	-	-

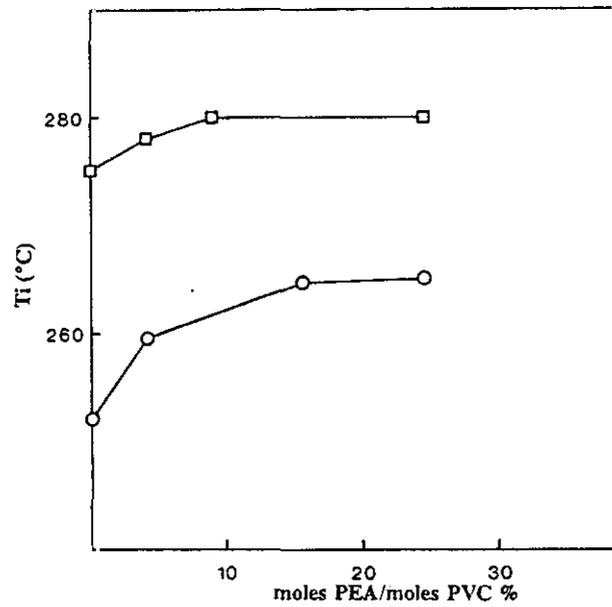


Figura 1: Temperatura de descomposición inicial de mezclas a base de PEA y PVC-C. (○) 4°C/min, (□) 10°C/min.

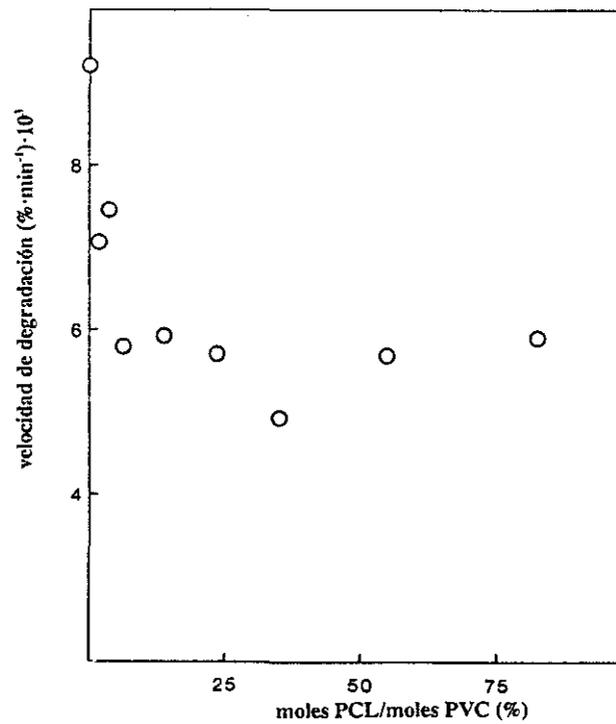


Figura 2: Velocidad de degradación del PVC-C en mezclas con PCL. Mezcla en mortero.

Apéndice III: Antiplastificación

Tabla 1: Intensidad del máximo de la $\tan\delta$ (3 Hz) de PVC-C mezclado con los poliésteres PCL y PEA y de PVC-B con los ésteres DOP y StBu. La intensidad se calcula como un tanto por ciento de la intensidad de la relajación en el PVC puro.

χ_{PCL}	I(%)	χ_{PEA}	I(%)	χ_{DOP}	I(%)	χ_{BuSt}	I(%)
0,017	85,7	0,019	94,3	0,005	88,2	0,010	71,5
0,057	64,3	0,083	63,3	0,009	76,5	-	-

Tabla 2: Temperatura del máximo de la relajación β de PVC-B modificado medida en E'' a 3 y 10 Hz.

Conversión %	$T_{\beta}(E''/3Hz)$	$T_{\beta}(E''/10Hz)$
0,00	224,0	230,0
1,35	219,0	223,5
3,40	216,0	223,0
11,00	210,5	216,0
20,70	207,0	212,0

Apéndice IV: Estirado de Películas

Tabla 1: Absorbancia de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ del PVC-B en los espectros registrados con luz polarizada.

Serie A:

λ	A_{603}		A_{637}		A_{615}	
	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
1,0	0,291	0,295	0,504	0,509	0,483	0,487
1,2	0,351	0,386	0,590	0,667	0,594	0,648
1,4	0,322	0,356	0,529	0,636	0,549	0,617
1,6	0,313	0,363	0,488	0,622	0,522	0,609

Serie B:

λ	A_{603}		A_{637}		A_{615}	
	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
1,0	1,008	1,013	1,910	1,816	1,717	1,673
1,1	0,894	0,921	1,610	1,618	1,545	1,531
1,2	0,877	0,917	1,540	1,633	1,513	1,529
1,3	0,798	0,855	1,388	1,533	1,371	1,435
1,5	0,756	0,794	1,260	1,424	1,286	1,336
1,9	0,660	0,753	1,060	1,408	1,136	1,290
2,4	0,536	0,602	0,844	1,163	0,908	1,048

Tabla 2: Absorbancia de las bandas $\delta(\text{CH}_2)$ del PVC-B en espectros registrados con polarizador.

Serie A:

λ	A_{1426}		A_{1435}	
	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
1,0	0,637	0,614	0,542	0,522
1,2	0,775	0,820	0,673	0,686
1,4	0,678	0,782	0,608	0,646
1,6	0,629	0,765	0,581	0,625

Serie B:

λ	A_{1426}		A_{1435}	
	A_{\parallel}	A_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
1,0	-	-	2,093	2,035
1,1	1,994	2,037	1,778	1,801
1,2	1,929	2,059	1,755	1,805
1,3	1,756	1,916	1,605	1,665
1,5	1,541	1,764	1,422	1,507
1,9	1,365	1,752	1,335	1,464
2,4	1,064	1,425	1,058	1,180

Tabla 3: Absorbancia de las bandas de absorción de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ y de deformación $\delta(\text{CH}_2)$ de PVC estirado.

Serie A:

λ	A_{614}	A_{637}	A_{693}	A_{1426}	A_{1435}
1,00	0,436	0,457	0,256	0,569	0,483
1,20	0,575	0,578	0,326	0,790	0,669
1,40	0,543	0,541	0,311	0,728	0,608
1,6	0,515	0,512	0,319	0,701	0,600

Serie B:

λ	A_{614}	A_{637}	A_{693}	A_{1426}	A_{1435}
1,0	1,702	1,864	1,029	2,277	2,022
1,1	1,552	1,643	0,927	2,050	1,813
1,3	1,381	1,443	0,822	1,848	1,639
1,5	1,282	1,310	0,754	1,848	1,639
1,9	1,194	1,192	0,708	1,610	1,409
2,4	0,991	0,979	0,584	1,338	1,168

Tabla 4: Absorbancia de las bandas de tensión $\nu(\text{C-Cl})$ de las películas de PVC-B recuperadas sumergiendo en agua en ebullición (serie C) y redisolviendo en THF (serie D).

Serie C:

λ	A_{615}	A_{637}	A_{693}	A_{1426}	A_{1435}
1,3	1,645	1,708	0,979	2,034	1,785
1,5	1,497	1,556	0,889	1,848	1,601
1,9	1,604	1,656	0,956	1,981	1,726

Serie D:

λ	A_{615}	A_{637}	A_{693}	A_{1426}	A_{1435}
1,2	0,176	0,177	0,100	0,218	0,189
1,6	0,167	0,167	0,097	0,209	0,183

Tabla 5: Relaciones dicroicas de la serie C.

λ	R_{615}	R_{637}	R_{693}	R_{1426}	R_{1435}
1,3	1,00	0,98	0,99	0,99	1,01
1,5	0,98	0,96	0,97	0,97	0,99
1,9	0,99	0,95	0,98	0,95	0,98