

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

PROPIEDADES MECÁNICAS, COMPORTAMIENTO
VISCOELÁSTICO Y ANISOTROPÍA DE
COPOLÍMEROS DE ALCOHOL VINÍLICO Y ETILENO

TESIS DOCTORAL

M^a LUISA CERRADA GARCÍA

DIRECTOR: Dr. JOSÉ MANUEL PEREÑA CONDE

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS (C.S.I.C.)

Madrid, 1995

A mi familia

El presente trabajo se ha realizado en el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros bajo la dirección del Dr. José Manuel Pereña Conde a quien quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su dedicación e interés constante. Deseo hacer extensivo este agradecimiento al Dr. Antonio Bello, Dr. Ernesto Pérez y Dra. Rosario Benavente, que junto al Dr. Pereña han constituido "mi familia científica" en estos últimos años, de quienes tanto he aprendido y tanto me pueden enseñar. También quisiera dar las gracias a la Dra. Irmina Hernández Fuentes por su interés como profesora y como tutora, y por ser la catalizadora de esta inmejorable relación científica tan satisfactoria para mí.

Además quiero agradecer a los ayudantes del departamento de Química Física y, en general, a todas las personas del Instituto su trato cordial en todo momento.

También deseo expresar mi agradecimiento a Isabel, Nekane, Marta, Mónica, Charo, Javi y Nick, que aparte de compañeros se han convertido en este tiempo en queridos amigos, por todos los momentos compartidos y por los que espero seguir disfrutando en el futuro.

En estos alegres momentos, deseo expresar TODA MI GRATITUD a mis padres y hermanos, que con su amor, comprensión, paciencia y desvelos continuos han posibilitado que hoy esté aquí.

Muchas gracias Fernando por tu cariño y apoyo moral; y también gracias a todos vosotros, amigos míos, que habéis tenido la "fortuna" de padecerme durante tanto tiempo y habéis compartido conmigo mis buenos y mis menos buenos momentos.

No quiero finalizar sin expresar mi agradecimiento explícito a tres grandes personas: a Charo, por ser como es; a Mónica, por su entusiasmo y amistad; y en especial, a Marta por ser la alegría de muchos días de intenso trabajo, por toda su ayuda material y anímica, por la enorme paciencia demostrada hacia mi persona y por su sincera y profunda amistad.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS	5
1.1 COPOLÍMEROS UTILIZADOS	7
1.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	8
1.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	10
1.4 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	15
1.5 PROPIEDADES TÉRMICAS	17
1.5.1 FUNDAMENTO TEÓRICO	17
1.5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	19
1.5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
1.5.3.1 Copolímeros hidrolizados totalmente	20
1.5.3.2 Copolímeros con grupos acetato residuales	25
1.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	27
1.6.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
1.6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
1.6.2.1 Análisis de la estabilidad térmica de los copolímeros totalmente hidrolizados	28
1.6.2.2 Análisis de la estabilidad térmica de los copolímeros con grupos acetato residuales	30
1.6.2.3 Contenido de agua absorbida en los copolímeros totalmente hidrolizados	30
1.6.2.4 Contenido de agua absorbida en los copolímeros con grupos acetato residuales	32
1.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	34
1.7.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
1.7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
1.7.2.1 Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS)	36
1.7.2.1.1 Copolímeros totalmente hidrolizados	36
1.7.2.1.2 Copolímeros con grupos acetato residuales	39
1.7.2.1.3 Cristalinidad	43
1.7.2.2 Difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXS)	46
BIBLIOGRAFIA	49

2. PROPIEDADES MECÁNICAS	53
2.1 INTRODUCCIÓN	55
2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	56
2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	65
2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
2.4.1 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS HOMOPOLÍMEROS	67
2.4.2 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS COPOLÍMEROS	
TOTALMENTE HIDROLIZADOS	74
2.4.2.1 Copolímero VAE-1	74
2.4.2.2 Copolímero VAE-2	79
2.4.2.3 Copolímero VAE-3	83
2.4.3 INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN	86
2.4.4 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD	92
2.4.5 EFECTO DE LOS GRUPOS ACETATO RESIDUALES	96
2.4.5.1 Módulos de Young	96
2.4.5.2 Esfuerzo en el punto de fluencia	99
2.4.5.3 Relaciones de estirado máximas	102
BIBLIOGRAFÍA	105
3. PROPIEDADES MECANODINÁMICAS	109
3.1 INTRODUCCIÓN	111
3.2 RELAJACIONES VISCOELÁSTICAS EN POLÍMEROS	113
3.2.1 TRANSICIÓN VÍTREA	114
3.2.1.1 Efecto de la estructura química	114
3.2.1.1.1 Estructura de la cadena principal	114
3.2.1.1.2 Influencia de los grupos laterales	115
3.2.1.1.3 Efecto de la polaridad de la cadena principal	115
3.2.1.2 Efecto del peso molecular y del entrecruzamiento	115
3.2.1.3 Mezclas, injertos y copolímeros	116
3.2.1.4 Efecto de los plastificantes	116
3.2.2 RELAJACIONES SECUNDARIAS	116
3.2.2.1 Movimientos locales de la cadena principal	117
3.2.2.2 Rotaciones de cadenas laterales en torno a los enlaces que las	

unen a la cadena principal	119
3.2.2.3 Movimientos internos en la cadena lateral	119
3.2.2.4 Relajaciones secundarias inducidas por diluyentes de peso molecular bajo	119
3.2.3 RELAJACIONES EN POLÍMEROS CRISTALINOS	120
3.2.4 VARIACIÓN DE LAS RELAJACIONES CON LA FRECUENCIA	121
3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	122
3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	125
3.4.1 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS HOMOPOLÍMEROS	125
3.4.1.1 Poli(alcohol vínlico)	125
3.4.1.2 Polietileno	130
3.4.2 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS	133
3.4.2.1 Relajación α	137
3.4.2.2 Relajación β	138
3.4.2.3 Relajación γ	139
3.4.2.4 Módulos de almacenamiento	139
3.4.3 EFECTO DEL AGUA Y DEL TEMPLADO EN EL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS	141
3.4.3.1 Relajación α'	141
3.4.3.2 Relajación α	143
3.4.3.3 Relajación β	147
3.4.3.4 Relajación β'	148
3.4.3.5 Relajación γ	148
3.4.3.6 Módulos de almacenamiento	150
3.4.4 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS CON DIFERENTE CONTENIDO DE GRUPOS ACETATO RESIDUALES	152
3.4.4.1 Relajación α	152
3.4.4.2 Relajación β	152
3.4.4.3 Módulos de almacenamiento	156
3.4.5 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE ESTIRADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS	

TOTALMENTE HIDROLIZADOS	158
3.4.5.1 Relajación α'	158
3.4.5.2 Relajación α	167
3.4.5.3 Relajación β	171
3.4.5.4 Relajación γ	171
3.4.5.5 Módulos de almacenamiento	175
BIBLIOGRAFIA	177
4. ORIENTACIÓN	181
4.1 INTRODUCCIÓN	183
4.1.1 ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LOS POLÍMEROS	
ORIENTADOS	183
4.1.1.1 Entramados orientados de monocristales	185
4.1.1.2 Estructura transcristalina	186
4.1.1.3 Estructura nucleada en fila	187
4.1.1.4 Estructura fibrosa	188
4.1.2 MEDIDA DE LA ORIENTACIÓN: FUNCIONES DE ORIENTACIÓN .	191
4.1.3 ESQUEMAS TEÓRICOS DE ORIENTACIÓN EN POLÍMEROS	191
4.2 BIRREFRINGENCIA	195
4.2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	195
4.2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	198
4.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	199
4.2.3.1 Influencia de las variables del proceso de deformación sobre la	
birrefringencia	199
4.2.3.2 Esquemas de orientación de los copolímeros totalmente	
hidrolizados	202
4.2.3.3 Esquemas de orientación de los copolímeros con grupos acetato	
residuales	208
4.3 DICROÍSMO INFRARROJO	210
4.3.1 CONSIDERACIONES GENERALES	210
4.3.2 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA A	
POLÍMEROS	211
4.3.2.1 Dicroísmo infrarrojo	212

4.3.2.2 Funciones de orientación y dicroísmo	214
4.3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	218
4.3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	219
4.3.4.1 Dicroísmo y relaciones dicroicas	219
4.3.4.2 Relaciones entre dicroísmo y birrefringencia	226
4.4 ANISOTROPÍA MECÁNICA	229
4.4.1 INTRODUCCIÓN	229
4.4.2 INTERPRETACIÓN DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA:	
CONSIDERACIONES GENERALES	231
4.4.2.1 Estructura de la cadena y estructura del cristal	231
4.4.2.2 Orientación y morfología	234
4.4.2.3 Procesos de relajación	234
4.4.3 INTERPRETACIÓN DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA: MODELOS	
CUANTITATIVOS	235
4.4.3.1 Modelo de agregados	235
4.4.3.2 Modelos de sólido compuesto	236
4.4.4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA . . .	237
4.4.5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	241
4.4.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	242
4.4.6.1 Características específicas de las relajaciones viscoelásticas de los	
copolímeros VAE totalmente hidrolizados y del LDPE,	
estudiadas en diferentes direcciones	242
4.4.6.1.1 Dirección paralela a la de estirado	242
4.4.6.1.2 Dirección perpendicular a la de estirado	247
4.4.6.1.3 Dirección diagonal a la dirección de estirado	251
4.4.6.2 Anisotropía mecánica de los copolímeros VAE totalmente	
hidrolizados	257
4.4.6.2.1 Módulos de almacenamiento y de pérdida	257
4.4.6.2.2 Tangente de pérdida	265
BIBLIOGRAFIA	269
RESUMEN Y CONCLUSIONES	275

INTRODUCCIÓN

La copolimerización de acetato de vinilo y etileno y su posterior hidrólisis para obtener copolímeros de alcohol vinílico y etileno (VAE), con mayor contenido en el primer componente, comenzó a ser objeto de estudio industrial hace aproximadamente 40 años en la empresa Dupont. En ella se llevaron a cabo estudios para conseguir fibras hidrofílicas a partir de estos copolímeros VAE, los cuales fracasaron probablemente por la carencia por parte del material de las propiedades necesarias para tal propósito. Hace unos 25 años los copolímeros VAE comenzaron a ser producidos y comercializados a escala industrial a consecuencia de las excelentes propiedades de barrera de gases manifestadas por el poli(alcohol vinílico). El poli(cloruro de vinilideno), el poliacrilonitrilo y el poli(alcohol vinílico) son los mejores polímeros barrera, pero todos ellos presentan problemas de procesamiento pues tienen la temperatura de fusión más elevada que su temperatura de degradación o ambas están muy próximas. Por otro lado, el poli(alcohol vinílico) interacciona fácilmente con la humedad ambiental, circunstancia que afecta considerablemente a sus propiedades de barrera, ya que el efecto plastificante del agua incrementa la movilidad de las cadenas y por ello provoca un aumento de la permeabilidad. Con objeto de mejorar la procesabilidad de los tres sistemas homopolímeros, se trataron de introducir otras unidades en la cadena. En el caso del poli(alcohol vinílico) esta introducción no se puede realizar directamente por copolimerización y se recurrió a la copolimerización del acetato de vinilo y la otra unidad seguida de la hidrólisis controlada de los correspondientes productos. Como resultado de tales modificaciones, se observó que los copolímeros de alcohol vinílico y etileno no presentaban una gran reducción de su cristalinidad, pero sí una estabilidad térmica superior a la mostrada por los copolímeros de cloruro de vinilideno y de acrilonitrilo y unas propiedades de barrera muy buenas. Además, la presencia de etileno en la estructura minimizaba en el copolímero resultante los efectos de la humedad. Dependiendo de los requerimientos del producto acabado se emplean diferentes contenidos de etileno, siendo el intervalo habitual de 27 al 44% molar de dicha unidad monómera.

Los copolímeros VAE son excelentes para preservar el sabor y el aroma de los alimentos porque previenen su deterioro gracias a sus propiedades de barrera de gases, particularmente del oxígeno y del dióxido de carbono. Por este motivo, son aplicados principalmente como materiales de envasado de alimentos. Sus aplicaciones incluyen envases flexibles, botellas, tubos y contenedores termoconformados, en casi todos los casos con una

estructura multicapa. El incremento de las aplicaciones prácticas en el envasado de alimentos ha traído consigo una expansión gradual hacia campos donde también se requieren sus propiedades de barrera o resistencia química, y ahora se emplean en contenedores para material médico, cosméticos y productos químicos, y continúan su difusión en el campo de materiales de construcción para aplicaciones de superficie.

El poli(alcohol vinílico) es susceptible de modificación química a través de sus grupos hidroxilo y por ello ha sido ampliamente empleado como biomaterial. La unidad repetitiva mayoritaria de estos copolímeros VAE es el alcohol vinílico y a través de sus grupos reactivos pueden modificarse y dar lugar mediante reacciones de injerto a nuevos materiales, donde el copolímero actúa como soporte del agente bioactivo. Las propiedades químicas y mecánicas del constituyente polímero son fundamentales, dado que en el desarrollo de su misión el biomaterial está inmerso en un entorno con respuesta biológicamente activa, dentro del cual ha de mantener sus prestaciones mecánicas y químicas durante un tiempo prefijado. Para este tipo de aplicaciones es imprescindible un profundo conocimiento de las propiedades inherentes de los copolímeros VAE y de sus posibilidades como modificadores de la superficie de otros materiales, ya que los requerimientos de uso de los biomateriales son críticos y deben ser muy precisos.

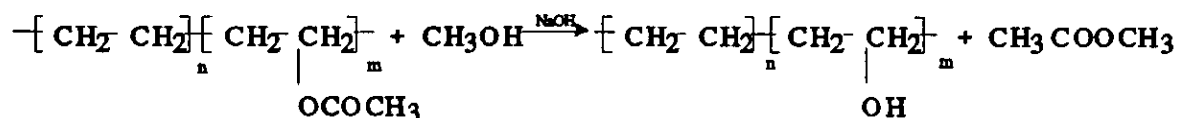
A pesar de las numerosas e importantes aplicaciones actuales de los copolímeros VAE y de aquellas en fase de desarrollo, existen propiedades básicas de enorme interés que adolecen de un estudio exhaustivo. Por ello, nos ha parecido necesario e interesante realizar un amplio análisis de sus propiedades mecánicas y de la influencia que tienen sobre ellas y sobre las relajaciones viscoelásticas los procesos de orientación, que van asociados a la producción industrial de estos materiales, sobre todo en el caso de la obtención de láminas, tanto sencillas como multicapas, de uso cada vez mayor en el embalaje de alimentos y fármacos. De hecho, el presente trabajo se inició como parte de un proyecto de desarrollo industrial de los copolímeros VAE.

CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

1.1 COPOLÍMEROS UTILIZADOS

El presente trabajo se ha llevado a cabo sobre diversos copolímeros comerciales de alcohol vinílico y etileno (VAE) con contenido mayoritario en el primer comonomero y sobre los homopolímeros polietileno de baja densidad (LDPE o simplemente PE) y poli(alcohol vinílico) (PVAL). Como los VAE se producen mediante copolimerización de etileno y acetato de vinilo a alta presión, y posterior hidrólisis de los grupos acetato, se ha elegido como término comparativo un LDPE de similares características. Además, para dilucidar el efecto de los grupos acetato residuales del proceso de obtención de tales copolímeros sobre sus propiedades, se han analizado terpolímeros con distintos grados de hidrólisis próximos a la totalidad (VAEAc).

La producción industrial de estos copolímeros se realiza mediante la hidrólisis de los correspondientes de acetato de vinilo y etileno obtenidos por copolimerización radical de ambos monómeros, normalmente en disolución. Se tiende a emplear el sistema hidróxido sódico/metanol en el proceso de hidrólisis de los copolímeros, similar al utilizado en la producción industrial del PVAL, de forma que la reacción principal es la transesterificación entre el metanol y la unidad de acetato de vinilo catalizado por el hidróxido sódico¹:



Los copolímeros obtenidos mediante este procedimiento presentan una distribución estadística de comonomeros. Además, es de destacar que no tienen una estereorregularidad específica, es decir, son atácticos.

Aparte de este método, de considerable importancia comercial, se han desarrollado, en el laboratorio, otros esquemas de síntesis que originan copolímeros con una secuencia

alternante de las coudidades²⁻⁴, siendo analizada la distribución de secuencias y la tacticidad mediante resonancia magnética nuclear⁵⁻⁶, tanto de ¹H-RMN como de ¹³C-RMN, y estudiándose el efecto de la microestructura sobre las propiedades térmicas²⁻⁴.

1.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

El estudio de las distintas propiedades de los copolímeros, excepto ambas resonancias ¹H-RMN y ¹³C-RMN, se ha realizado en estado sólido utilizando probetas procedentes de películas, preparadas a partir de la granza del material (para el PE y los copolímeros totalmente hidrolizados (VAE)) y a partir de polvo (para los parcialmente hidrolizados (VAEAc) y PVAL), empleando una prensa Collin de temperatura programable en ambos platos, a temperatura superior a la de fusión. A lo largo del proceso se ha variado la presión para desgasificar y evitar la formación de burbujas indeseables en las películas.

Los copolímeros fueron sometidos a dos historias térmicas diferentes desde el estado fundido y las condiciones para cada una de ellas se detallan a continuación:

Tratamiento térmico Q (subenfriamiento rápido desde el fundido)

Temperatura de los platos	210°C
Tiempo	11 minutos
Presión	1 bar (3'), 10 bar (4'), 15 bar (4')
Tiempo de enfriamiento entre platos con agua fría	4 minutos (15 bar)

Tratamiento térmico S (subenfriamiento lento desde el fundido)

Temperatura de los platos	210°C
Tiempo	11 minutos
Presión	10 bar (6'), 15 bar (5')
Tiempo de enfriamiento entre los platos sin agua	150 minutos (15 bar)

En el caso del LDPE, cuya temperatura de fusión es inferior a la del PVAL y los copolímeros, la temperatura de los platos ha sido de 150°C y las restantes condiciones, idénticas a las indicadas para los copolímeros. Por otra parte, el PVAL exhibe una baja estabilidad térmica (como se comentará con posterioridad) y por ello se redujo el tiempo que se le sometió a presión a 9 minutos para el tratamiento Q, mientras que prácticamente la totalidad de los intentos de lograr películas S resultaron fallidos por la degradación del material a lo largo del proceso.

1.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La caracterización estructural de los copolímeros se llevó a cabo mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, utilizando un espectrómetro Varian XL-300, en dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) como disolvente, a una temperatura de 90°C .

Las Figs. 1.1 y 1.2 muestran los espectros de ^1H -RMN de las muestras VAE-1 (copolímero totalmente hidrolizado) y VAEAc-2 (copolímero con mayor contenido en grupos acetato residuales). El espectro representado en la Fig. 1.1 puede subdividirse en dos regiones. La de campos altos, debida a los grupos metilénicos de ambas unidades, está centrada a un desplazamiento químico de 1.4 ppm. Como consecuencia de su anchura y del solapamiento de las distintas resonancias, esta región no proporciona una información estructural muy útil. A campos más bajos, desde 3.3 a 4.5 ppm, existe otra región correspondiente a los protones de los grupos metinos y a los protones hidroxílicos, cuyas señales están mejor resueltas y de las que se puede elucidar la tacticidad y la distribución de secuencias del copolímero. Esta información más detallada, pero muy compleja, de la microestructura se escapa de nuestro objetivo, al menos en el presente, por lo que la técnica se ha utilizado para determinar el contenido en comonomero de los distintos copolímeros; este contenido puede conocerse, sin un análisis espectral detallado, por la fórmula⁷:

$$f_{VAL} = \frac{2x}{x + y} \quad [1.1]$$

donde f_{VAL} es la fracción molar de alcohol vinílico en el copolímero y x e y representan las intensidades globales de las señales a campo bajo y alto, respectivamente.

El contenido de grupos acetoxi residuales en los diversos copolímeros puede conocerse a partir de la señal de desplazamiento químico a 1.9-2.0 ppm en el espectro de ^1H -RMN, asignada al $-\text{CH}_3$ del grupo acetilo, mediante la ecuación:

$$f_{AV} = \frac{2z}{x + y + z} \quad [1.2]$$

donde f_{AV} es la fracción molar de acetato de vinilo residual en los copolímeros, x e y tienen

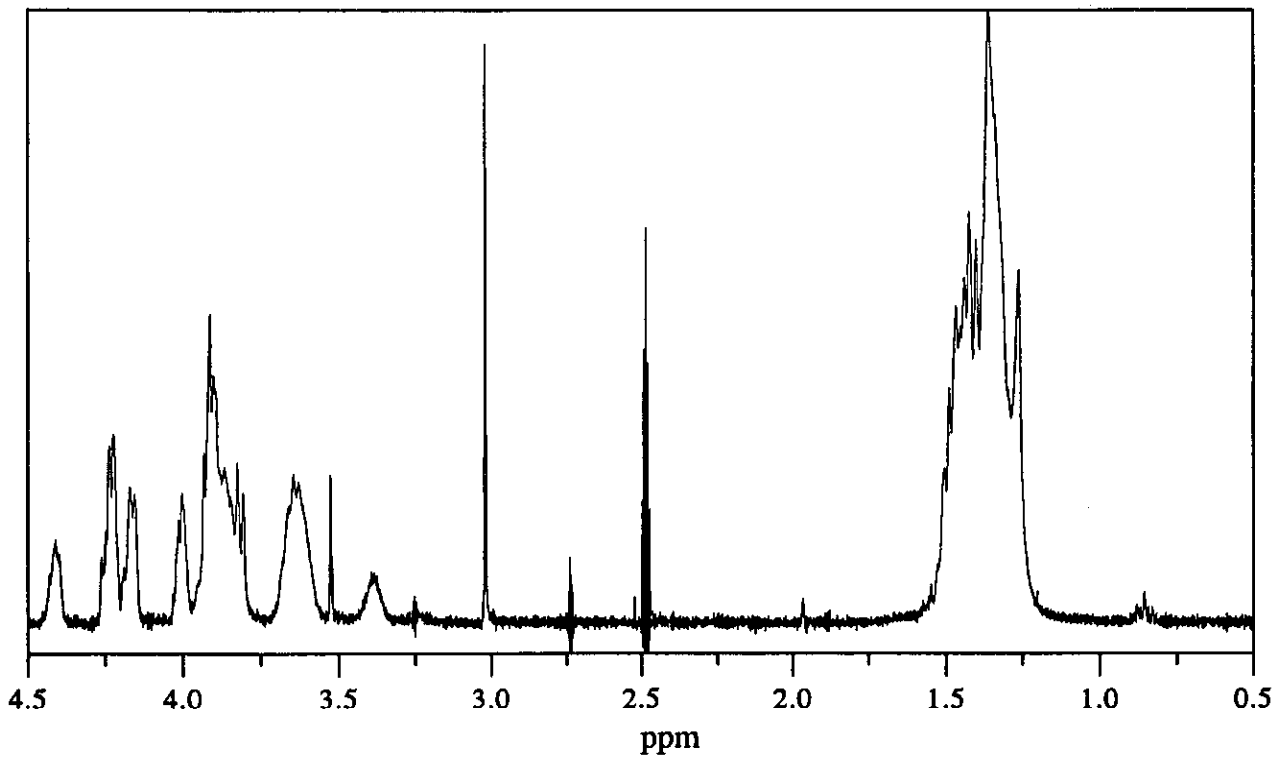


Fig. 1.1 Espectro de ¹H-RMN del copolímero VAE-1.

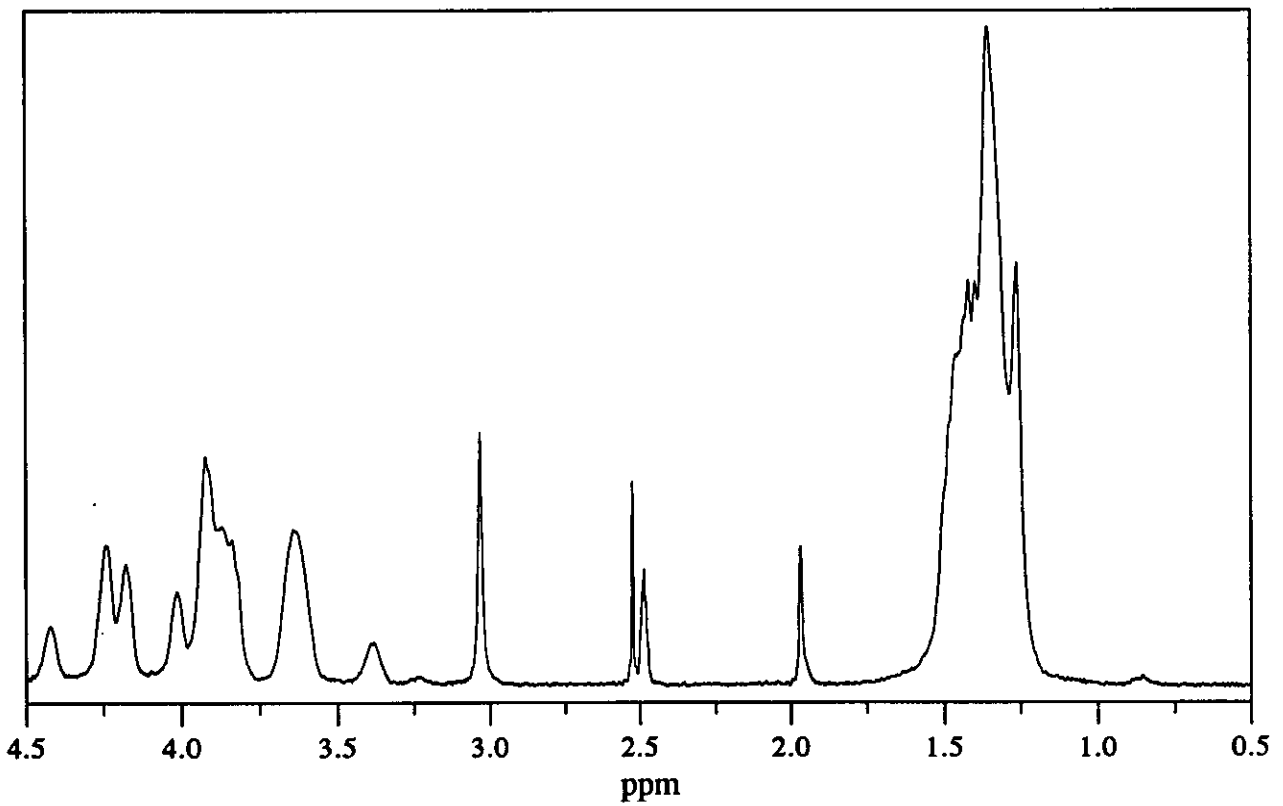


Fig. 1.2 Espectro de ¹H-RMN del copolímero VAEAc-2.

el mismo significado que en la ecuación [1.1] y z es la intensidad de la señal a 1.9-2.0 ppm.

La técnica de ^1H -RMN permite, igualmente, dilucidar el contenido de ramificaciones cortas (o largas) a partir de la resonancia de los grupos metilo situada a un desplazamiento químico de 0.86 ppm. En copolímeros de etileno y acetato de vinilo con contenido mayoritario en etileno se determinó el porcentaje de ramificaciones y se identificaron éstas^{5,8,9}. En nuestro caso, las ramificaciones o extremos de cadena se han calculado mediante la siguiente expresión:

$$f_{GF} = \frac{a}{x + y + z + a} \quad [1.3]$$

donde f_{GF} es la fracción molar de los grupos metilo finales x , y , z tienen el mismo significado que en las ecuaciones anteriores y a es la intensidad de la señal a 0.86 ppm.

En las Figs. 1.3 y 1.4 se observan los espectros de ^{13}C -RMN para los copolímeros anteriores. En ellos se distinguen, como en el caso de ^1H -RMN, dos zonas: una a campo bajo (63-80 ppm), donde aparecen las resonancias de los carbonos de los grupos metino (CH) y una región a campo alto (20-50 ppm) correspondiente a las resonancias de todos los carbonos metilénicos⁷ (CH_2).

La fracción molar de alcohol vínlico puede calcularse a partir de la ecuación⁵:

$$f_{VAL} = \frac{2 I_{63-80}}{I_{63-80} + I_{20-38} + I_{43-50}} \quad [1.4]$$

donde I_{63-80} , I_{20-38} e I_{43-50} denotan las intensidades globales de los intervalos de resonancia indicados por los desplazamientos químicos. (En la ecuación 1.4 aparece la región 20-50 ppm dividida en dos partes para no integrar la señal del disolvente).

Las Tablas 1.1 y 1.2 recogen los resultados de contenido en comonomero para los diversos copolímeros, incluyendo también una estimación complementaria realizada a partir de ^1H -RMN en estado sólido.

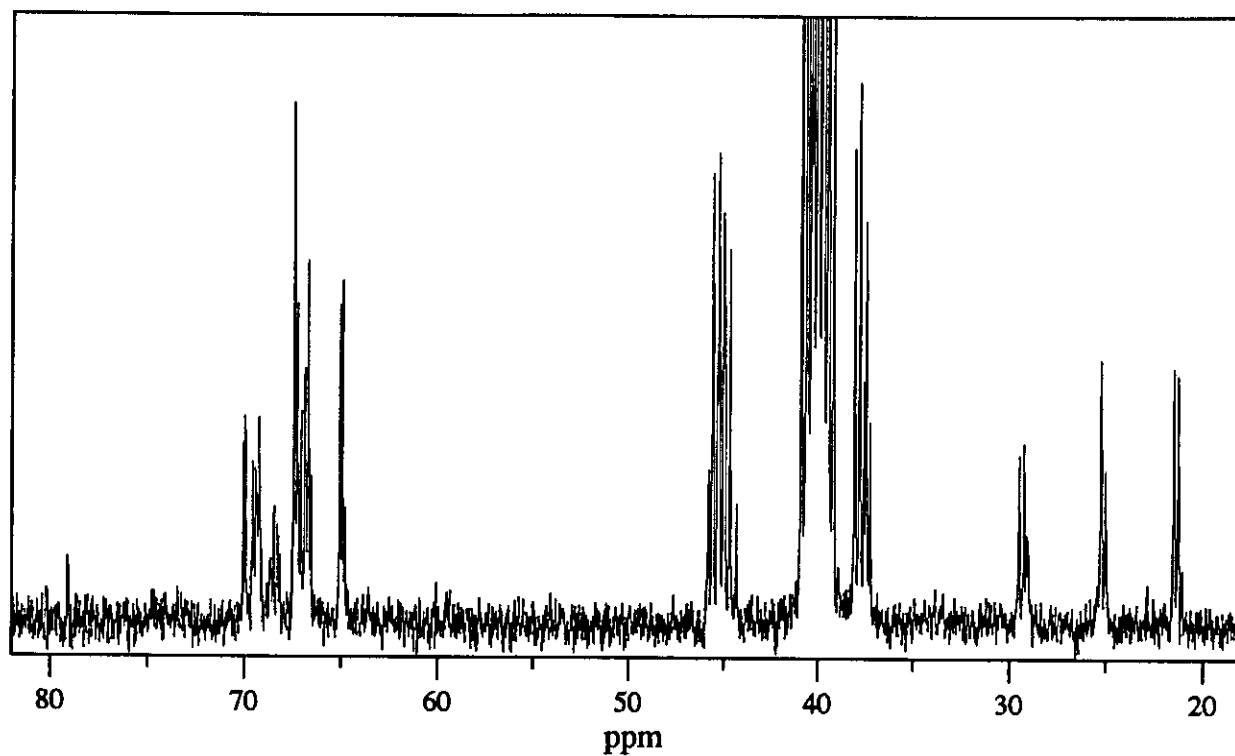


Fig. 1.3 Espectro de ^{13}C -RMN del copolímero VAE-1.

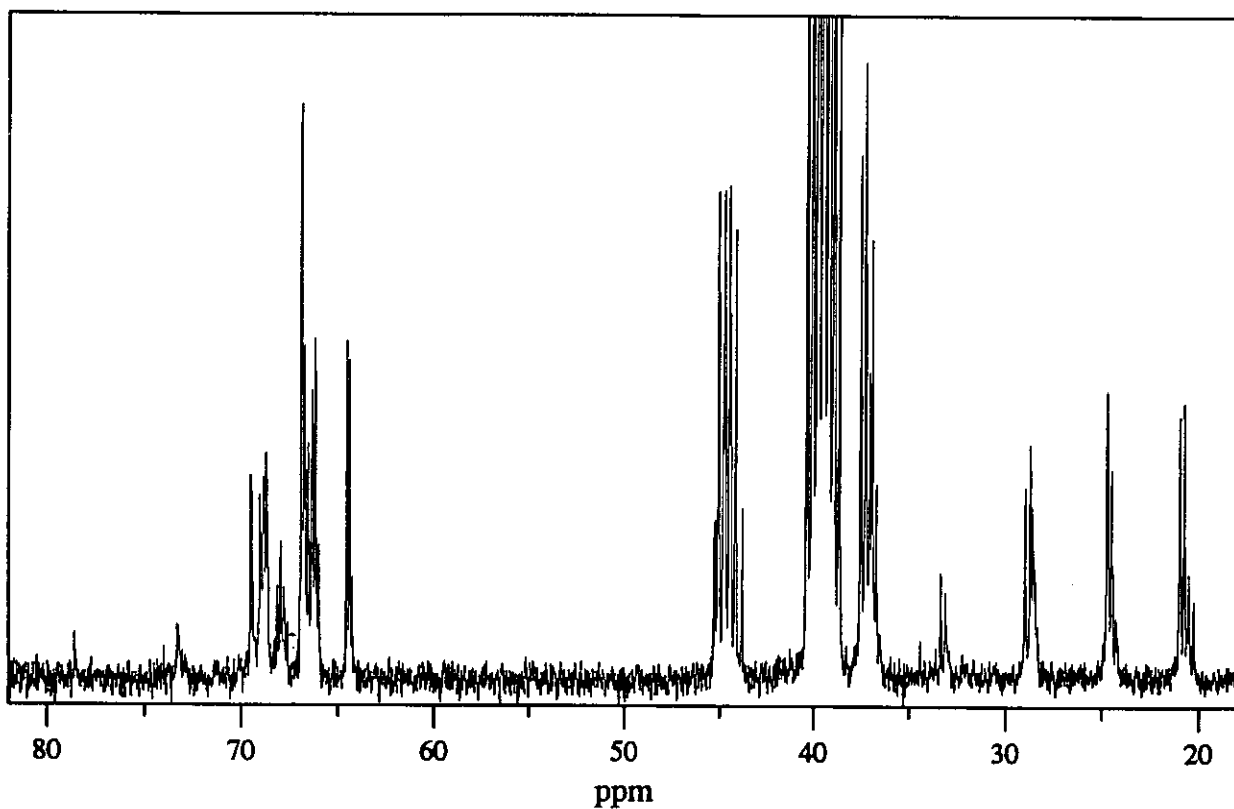


Fig. 1.4 Espectro de ^{13}C -RMN del copolímero VAEAc-2.

Tabla 1.1

Contenido en alcohol vínfilico para los copolímeros totalmente hidrolizados

MUESTRA	Composición molar de VAL			f_{AV} (1.9 ppm 1H)	$f_{extremos}$ (0.86 ppm 1H)
	1H -RMN	^{13}C -RMN	$^1H_{sólidos}$		
VAE-1	0.78	0.77	0.81	0.0017	0.0053
VAE-2	0.75	0.72	0.77	<0.0014	0.0028
VAE-3	0.63	0.62	0.63	0.0004	0.0009

Tabla 1.2

Contenido en alcohol vínfilico para los copolímeros con grupos acetato residuales comparados con su homólogo totalmente hidrolizado

MUESTRA	Composición molar de VAL		f_{AV} (1.9 ppm 1H)	$f_{extremos}$ (0.86 ppm 1H)
	1H -RMN	^{13}C -RMN		
VAE-2	0.75	0.72	<0.0014	0.0028
VAEAc-1	0.75	0.75	0.008	0.0039
VAEAc-2	0.76	0.74	0.027	0.0009

1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrómetro Nicolet 520 con Transformada de Fourier, con interferómetro de Michelson y un láser de referencia de He-Ne. La resolución del instrumento es 0.01 cm^{-1} .

Las medidas se realizaron en la zona del infrarrojo medio. La fuente empleada ha sido un Global de emisión optimizada entre 400 y 5000 cm^{-1} . El divisor de haz es de KBr y el detector de DTGS, también con ventanas de KBr. Para evitar la presencia de CO_2 y vapor de agua atmosférico se somete el sistema a una purga continua. El número de puntos registrados por barrido ha sido de 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 64 barridos por cada espectro.

Los copolímeros VAE en el intervalo de composición aquí estudiado se caracterizan por manifestar un espectro infrarrojo muy similar al del PVAL¹⁰ homopolímero. Únicamente las bandas asociadas a vibraciones de esqueleto del alcohol vinílico monómero pueden debilitarse, ensancharse o cambiar de posición en el espectro de los copolímeros VAE. También, a medida que aumenta el contenido de etileno en los copolímeros, las bandas asociadas con vibraciones del grupo CH_2 se intensifican y las asociadas con vibraciones del grupo CHOH disminuyen en intensidad respecto al espectro del PVAL.

La Fig. 1.5 muestra representativamente el espectro infrarrojo del copolímero VAE-3-S y en él se observa a la izquierda la región de tensión de los grupos hidroxilo, la cual está constituida por una banda ancha que solapa con la de tensión de enlaces C-H, y que en realidad es el resultado de la superposición de varias contribuciones más estrechas correspondientes a grupos hidroxilo rodeados por distintos ambientes químicos: grupos libres (cuyas contribuciones se sitúan a los números de ondas más elevados) y grupos autoasociados en forma de dímeros, trímeros...(que constituyen las contribuciones a números de ondas menores). También se encuentran en esta zona del espectro las bandas de tensión de los CH_2 .

A la derecha del espectro se hallan las bandas de tensión de los enlaces C-O y las de C-C-C, aparte de los demás modos de vibración de los átomos constituyentes de los copolímeros¹⁰.

Cabe señalar que, pese a que la cantidad de grupos acetato sin hidrolizar es muy pequeña, en los espectros de infrarrojo se evidencia la región de tensión carbonílica en torno a los 1700 cm^{-1} y en ella se observan dos pequeñas bandas correspondientes a los carbonilos libres y a los asociados, mediante puentes de hidrógeno, a los grupos hidroxilo de las unidades de alcohol vinílico.

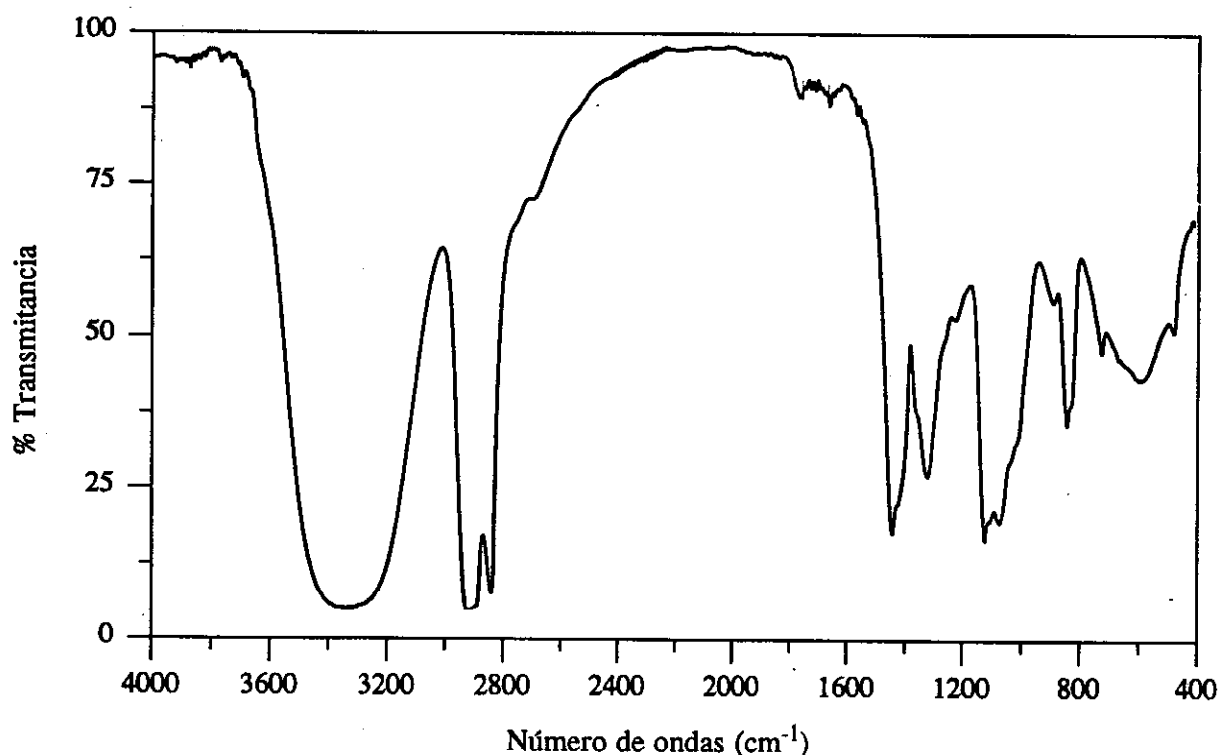


Fig. 1.5 Espectro infrarrojo del copolímero VAE-3-S.

1.5 PROPIEDADES TÉRMICAS

1.5.1 FUNDAMENTO TEÓRICO

El efecto de la temperatura sobre los polímeros es complejo y, a la vez, determinante de su microestructura y su comportamiento físico macroscópico. Los polímeros pueden ser amorfos, generalmente como consecuencia de la irregularidad de sus cadenas, y semicristalinos (o llamados también, indistintamente, cristalinos) con cadenas más regulares, capaces de formar cristales, los cuales presentan normalmente un tamaño inferior a la longitud total de la cadena, ya que sólo una parte de la misma participa en el cristalito. Por ello, casi siempre va a existir un porcentaje de fase amorfa, dada la incapacidad de alcanzarse una cristalización total, a pesar de que las condiciones termodinámicas y cinéticas hayan sido las más favorables. Además, los polímeros semicristalinos presentan una región interfacial¹¹ de carácter parcialmente desordenado, determinada por la reentrada en el cristalito de parte de la cadena.

Los polímeros cristalinos presentan dos transiciones térmicas importantes: la transición vítrea, asociada con la fase amorfa del material, y la fusión de las entidades cristalinas a un estado isótropo, característica de la zona cristalina. Ambas transiciones van acompañadas de profundos cambios en las propiedades físicas exhibidas por el polímero, tales como los coeficientes de expansión térmica, calores específicos, permitividades dieléctricas, módulos mecánicos, etc.

El estudio termodinámico de la transición vítrea muestra que no se trata de una verdadera transición de segundo orden¹², debido a que la temperatura de transición vítrea, T_g , no es una temperatura en que coexistan dos fases en equilibrio termodinámico. El origen de la transición vítrea está en la posibilidad de que la macromolécula alcance grados de libertad para que los segmentos de las cadenas puedan desarrollar movimientos conjuntos. A temperaturas muy bajas, únicamente son posibles movimientos de tipo vibracional de los átomos alrededor de su posición de equilibrio. Cuando se alcanza la T_g los movimientos adquieren tal amplitud que se producen deformaciones locales de las cadenas polímeras.

La fusión de polímeros se considera una verdadera transición termodinámica de primer orden¹³⁻¹⁷, aunque muestra rasgos especiales a consecuencia de la naturaleza intrínseca de las macromoléculas, tales como un ensanchamiento de la curva de fusión y una disminución de la temperatura de fusión con respecto a la esperada para un cristal perfecto. La temperatura de fusión, T_m , es el cociente de dos términos, uno de carácter entálpico y otro de carácter entrópico, ya que como transición de primer orden se verifica:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \quad [1.5]$$

El primero de ellos está íntimamente relacionado con las fuerzas intermoleculares cohesivas, de forma que la T_m será tanto mayor cuanto más intensas sean dichas fuerzas. El segundo depende especialmente de la flexibilidad de la cadena, de forma que si la flexibilidad es baja, el cambio entrópico será pequeño y la temperatura de fusión alcanzada será mayor.

La ecuación [1.5] no es estrictamente válida, dado que el potencial químico no es uniforme en toda la fase durante el proceso de fusión, observándose una dependencia de la T_m con el tamaño de los cristales, la cristalinidad de la muestra y la temperatura de cristalización¹⁸. Con el fin de lograr una mayor idealidad es preciso verificar la cristalización en condiciones tales que permitan la formación de regiones con el mayor orden posible, es decir cristalización a bajos subenfriamientos y fusión a velocidades de calentamiento pequeñas. Aún en estas condiciones siempre habrá una depresión con respecto a la temperatura de fusión en equilibrio termodinámico, T_m^0 , la cual no es asequible experimentalmente, obteniéndose siempre temperaturas de fusión aparentes inferiores a aquélla.

La T_m se modifica notablemente con la introducción de unidades distintas en un homopolímero, es decir, con la copolimerización. Si el comonomero no es cristizable se observará una depresión de la T_m , más acusada cuanto más elevado sea el contenido de cunidad amorfa. Si ambas cunidades son cristalizables, la fusión presenta características específicas que dependen, aparte de la composición relativa del copolímero, de la posibilidad de entrada en el mismo retículo cristalino (si presentan una estructura similar) de manera que la copolimerización no afectará considerablemente a la cristalinidad. Si los comonomeros,

por el contrario, son muy distintos estructuralmente, el cristal no puede soportar la existencia de unidades extrañas y el contenido cristalino será mucho menor, pudiendo resultar totalmente amorfo. También tiene relevancia el tipo de copolímero, es decir, si es al azar o en bloque, siendo más elevadas las T_m para el segundo de los supuestos¹⁹⁻²¹ cuando el segundo comonomero no es cristalizable.

1.5.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El análisis de las distintas transiciones térmicas y de sus parámetros termodinámicos se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica mide los efectos térmicos relacionados con cambios físicos o químicos de una sustancia cuya temperatura se aumenta o disminuye a velocidad constante. El registro consiste en la representación, en función del tiempo, de la diferencia de energía que es necesario suministrar a la muestra problema y a la de referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de la transición por el material.

Se ha utilizado un calorímetro diferencial Perkin Elmer DSC7. La calibración del aparato se llevó a cabo con dos sustancias de referencia, indio ($T_m = 156.6^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 28,45 \text{ J/g}$) y zinc ($T_m = 419.5^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 108.37 \text{ J/g}$). La velocidad de barrido utilizada fue $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y el peso de las muestras osciló entre 4-8 mg. Las temperaturas de transición se tomaron en el punto máximo de la curva endoterma o exoterma.

1.5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los copolímeros objeto de estudio se obtuvieron por hidrólisis total o casi total de los correspondientes copolímeros de acetato de vinilo y etileno, como ha sido comentado con anterioridad. Existen numerosos estudios térmicos^{1,22-25} sobre copolímeros parcialmente hidrolizados, siendo más abundantes cuando el comonomero mayoritario es el etileno. El poliacetato de vinilo (PVAc) es un polímero amorfo y puesto que el grupo acetato es voluminoso no entra en la red cristalina del polietileno (PE), y queda excluido de ella; por tanto los cristalitos desarrollados son de pequeño tamaño y va a existir una interfase muy

importante. A consecuencia de las restricciones impuestas a la formación de los cristalitas se produce una depresión de la T_m , que es más acusada a medida que el contenido de acetato de vinilo es superior. Este aumento de acetato de vinilo provoca un mayor impedimento de la cristalización, y por encima de un determinado contenido el polímero es totalmente amorfo^{22,26}. La situación varía enormemente al hidrolizar el acetato de vinilo, pues el grupo voluminoso es reemplazado por un grupo más pequeño, aparte de polar, de modo que el alcohol vinílico es una unidad capaz de cristalizar y aumenta considerablemente las fuerzas intra e intermoleculares. El copolímero resultante contiene dos unidades con posibilidad inherente de desarrollar un orden tridimensional, alcohol vinílico y etileno, y exhibe una cristalinidad inusualmente elevada²⁷. Por ello, los copolímeros presentarán una T_m comprendida entre los valores de las T_m de los respectivos homopolímeros, que estará más próxima a una u otra dependiendo de la composición del copolímero.

En el análisis de las propiedades térmicas se ha considerado la influencia de la composición de los copolímeros, de los grupos acetato residuales, y de la historia térmica impuesta a las muestras (Q y S, como se detalló en el apartado 1.2).

1.5.3.1 Copolímeros hidrolizados totalmente

Los valores numéricos de las temperaturas para las dos transiciones térmicas de los diversos copolímeros y las entalpías de fusión, en ambas historias térmicas, se recogen en la Tabla 1.3. En ella se observa que el valor de la T_m viene determinado por el contenido en alcohol vinílico de la muestra, desplazándose a temperaturas superiores a medida que se eleva la fracción molar de alcohol vinílico^{22,28}, aproximándose a la T_m del PVAL homopolímero, como se visualiza en la Fig. 1.6. Los valores para VAE-1 y VAE-2 están próximos (Q y S indistintamente) dado que sus composiciones no difieren mucho y son ligeramente inferiores para VAE-3, en el cual la fracción molar de comonomero mayoritario es sensiblemente menor.

La historia térmica de las muestras, no afecta demasiado las T_m a pesar de que el tratamiento S permite una mejor cristalización del material y los cristalitas, poseen un mayor tamaño (como se comprobará en los experimentos de SAXS), de forma que lo esperado sería

que las T_m aumentasen respecto a las encontradas para el subenfriamiento rápido desde el fundido en todos los copolímeros.

Tabla 1.3
Propiedades térmicas de los copolímeros totalmente hidrolizados

MUESTRA	f_{VAL}	T_g^{DSC} (°C)	T_m (°C)	$T_{0,5}$ (°C)	ΔH_m (J/g)
PVAL-Q	1.00	72	229	-	90
VAE-1-Q	0.77	55	188	-	86
VAE-1-S	0.77	-	187	174.3	86
VAE-2-Q	0.72	58	182	-	95
VAE-2-S	0.72	-	182	174.0	90
VAE-3-Q	0.62	50	165	-	80
VAE-3-S	0.62	-	165	157.3	82
PE-Q	0.00	-	107	-	102
PE-S	0.00	-	105	-	99

Los valores de la entalpía de fusión para las dos historias térmicas son similares dentro del error experimental (± 6 J/g), pero no siguen la misma tendencia de la T_m , ni siquiera a nivel cualitativo, y el copolímero VAE-2 presenta unos valores más elevados, cuando lo lógico sería que los más altos fueran los del VAE-1. La explicación²⁹ de este comportamiento anómalo se halla en las implicaciones de la endoterma de fusión bimodal presentada por el copolímero VAE-1 (más acusada para la historia S) (Figs. 1.6 y 1.7). Los copolímeros de etileno preparados con catalizadores heterogéneos muestran endotermas de fusión multimodales debido al contenido de comonómero mayoritario en las cadenas de peso molecular bajo³⁰⁻³⁵, de modo que las diferencias en esta distribución pueden alterar la relación normal entre la composición y las propiedades. Mientras los copolímeros VAE-2 y VAE-3 (Figs. 1.6 y 1.7) muestran una endoterma aguda que incluye la mayoría de la entalpía global de fusión, el copolímero VAE-1 manifiesta un ensanchamiento considerable. Una

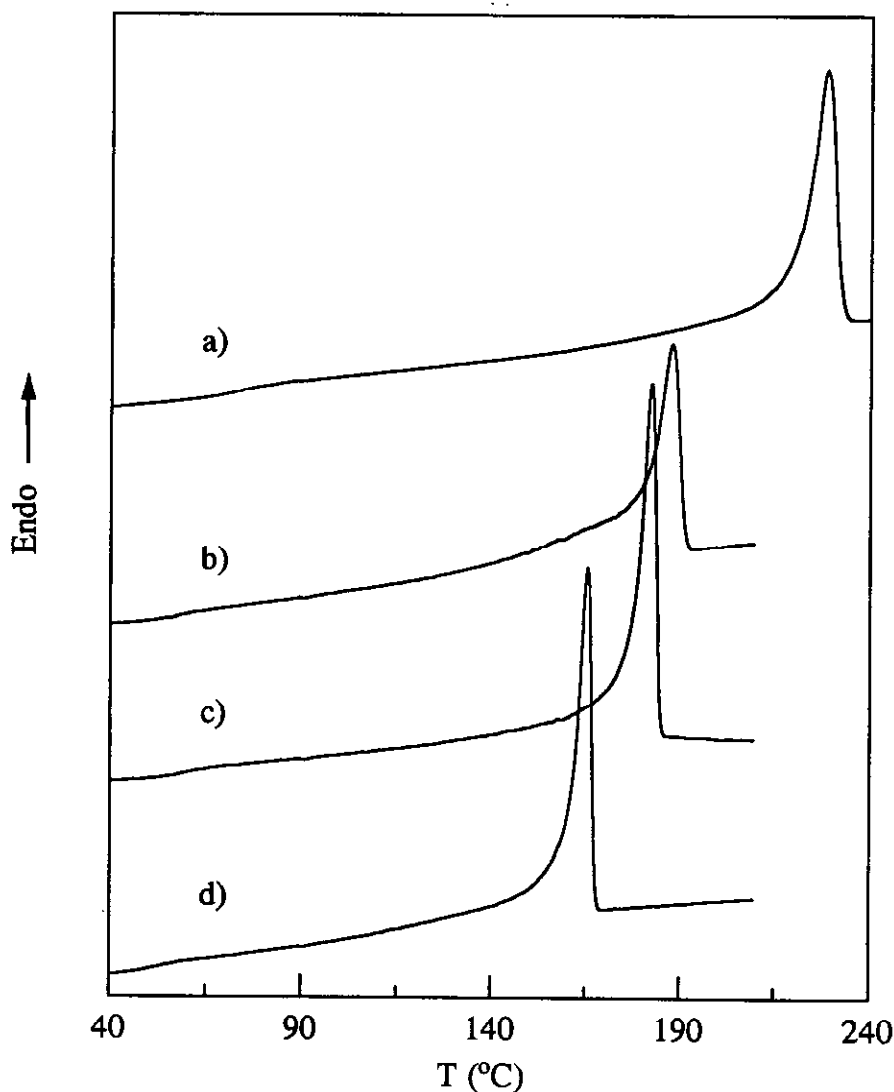


Fig. 1.6 Curvas calorimétricas de: (a) PVAL-Q, (b) VAE-1-Q, (c) VAE-2-Q y (d) VAE-3-Q

medida de esta heterogeneidad la proporciona el índice de distribución^{33,34}, definido como la relación entre área de la cola a baja temperatura y el área total de la endoterma de fusión. Este parámetro, calculado a partir de la deconvolución de las endotermas, resultó ser considerablemente superior para el copolímero VAE-1, 0.58, mientras que para VAE-2 y VAE-3 es 0.43, de modo que las temperaturas de los máximos no son una buena elección para caracterizar estos copolímeros. Un método mejor es tomar la temperatura, $T_{0.5}$, donde la entalpía parcial de fusión es la mitad de la entalpía global. Los resultados obtenidos para este parámetro (ver Tabla 1.3) indican valores similares para las muestras VAE-1 y VAE-2, lo que justifica, al menos en parte, los valores encontrados para las entalpías de fusión. La

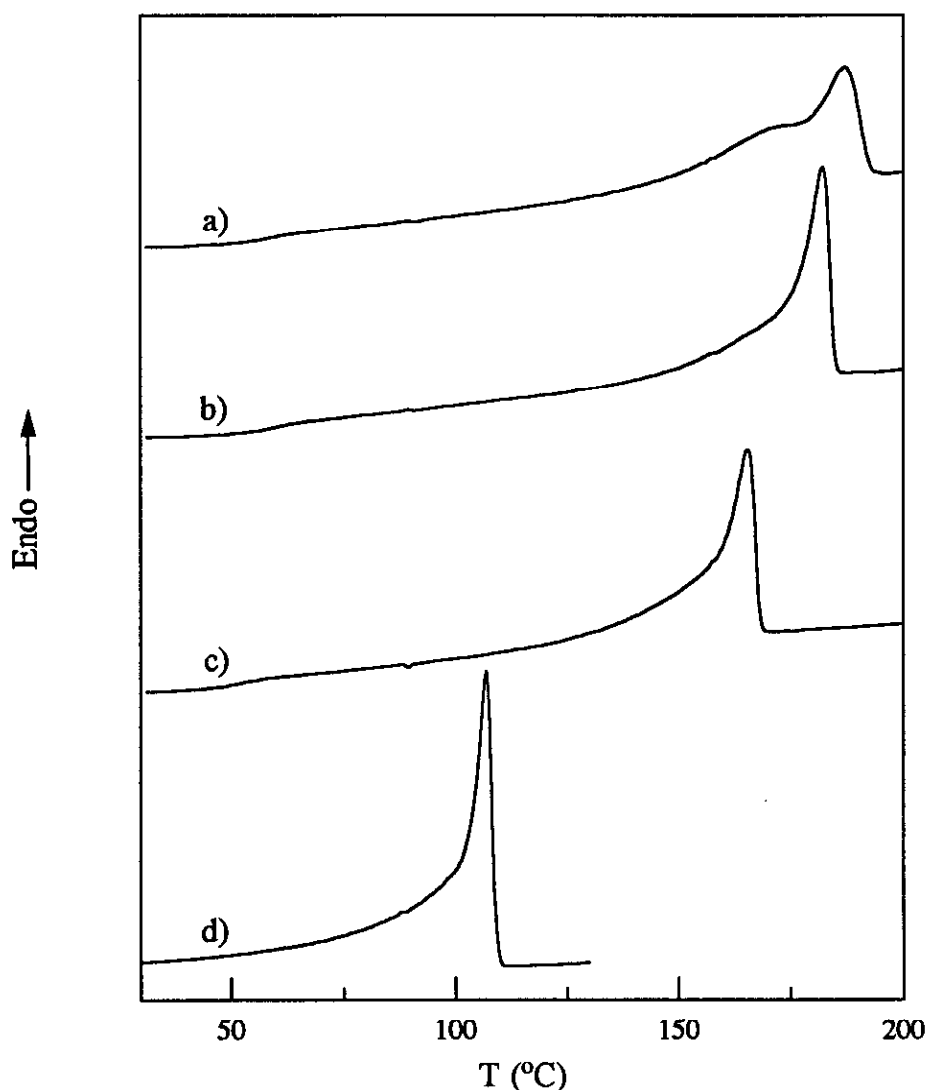


Fig. 1.7 Curvas calorimétricas de: (a) VAE-1-S, (b) VAE-2-S, (c) VAE-3-S y (d) LDPE.

mayor heterogeneidad en el copolímero VAE-1 puede influir en las propiedades, de modo que habrá que tenerla en cuenta cuando se discutan.

En el intervalo de 50-80 °C se distingue las T_g de los diversos copolímeros y del PVAL, siendo para éste más nítida. El efecto de la heterogeneidad del VAE-1 se pone de nuevo de manifiesto en la localización de su T_g , pues ésta debería desplazarse a temperaturas superiores a medida que aumentase el contenido en alcohol vinílico del copolímero, como consecuencia de unas mayores interacciones intra e intermoleculares de las cadenas. No sucede así, y el valor más elevado corresponde a VAE-2, revelando la influencia de dichas

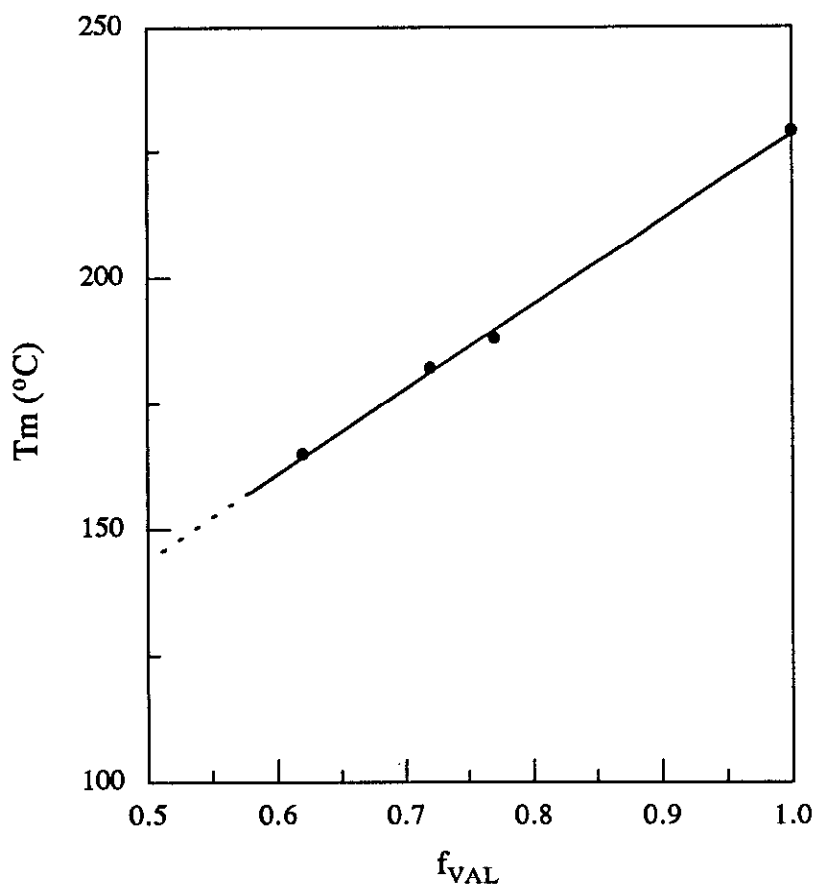


Fig.1.8 Variación de la T_m de los copolímeros con su composición.

heterogeneidades también en las regiones amorfas, además de en las cristalinas como se ha comentado antes. Por su parte, VAE-3 presenta el menor valor de T_g , como cabía esperar por su mayor contenido en etileno.

En la Fig. 1.8 se representa la variación de la T_m con la composición, de modo que extrapolando tentativamente (coeficiente de correlación 0.999) a concentración de alcohol vínfilico cero se obtendría un valor de 60°C para el PE, siendo ésta una temperatura de fusión muy baja. Sin embargo, hay que tener en cuenta, por lo encontrado en la bibliografía³⁶, que la relación entre la T_m y la composición deja de ser lineal para un contenido de etileno de aproximadamente 50%, existiendo un mínimo entre un 85-90% de etileno, a partir del cual la T_m experimenta un aumento. De todas formas, la copolimerización tiene lugar bajo condiciones de alta presión y los copolímeros, por ello, contienen ramificaciones. Dichas ramificaciones de cadena corta provocan una disminución del tamaño de los cristalitos, de la T_m , de la entalpía de fusión y de la cristalinidad en los copolímeros.

1.5.3.2 Copolímeros con grupos acetato residuales

Los resultados hallados para este tipo de copolímeros se detallan en la Tabla 1.4. En la Fig. 1.9 se representan las curvas calorimétricas de los copolímeros con restos de grupos acetato y tratamiento Q.

Tabla 1.4

Propiedades térmicas de los diversos copolímeros con grupos acetato de vinilo, comparados con su homólogo totalmente hidrolizado

MUESTRA	f_{AV}	T_g^{DSC} (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
VAE-2-Q	<0.0014	58	182	95
VAE-2-S	<0.0014	-	182	90
VAEAc-1-Q	0.008	57.5	180	73
VAEAc-1-S	0.008	58	179	75
VAEAc-2-Q	0.027	53	169	51
VAEAc-2-S	0.027	-	169	54

A medida que aumenta el número de grupos acetato residuales se observa una depresión¹ más acusada de la T_m , a pesar de que el contenido en grupos acetato es muy pequeño en nuestro caso. De nuevo se observa la constancia de las T_m y de las entalpías de fusión con el tratamiento térmico. Pero debido al mayor volumen de los grupos acetato y a su imposibilidad de incluirse en el retículo cristalino se manifiesta una disminución en los valores de las entalpías de fusión con el aumento de estos grupos residuales. Estas entalpías son también inferiores a las de los copolímeros totalmente hidrolizados. Debido a la imposibilidad de cristalizar, el acetato de vinilo impone unas restricciones que se oponen al desarrollo de los cristalitos y por ello se observa un ligero ensanchamiento de los máximos endotérmicos, dado que el intervalo de la fusión se amplía. La T_g también sufre una

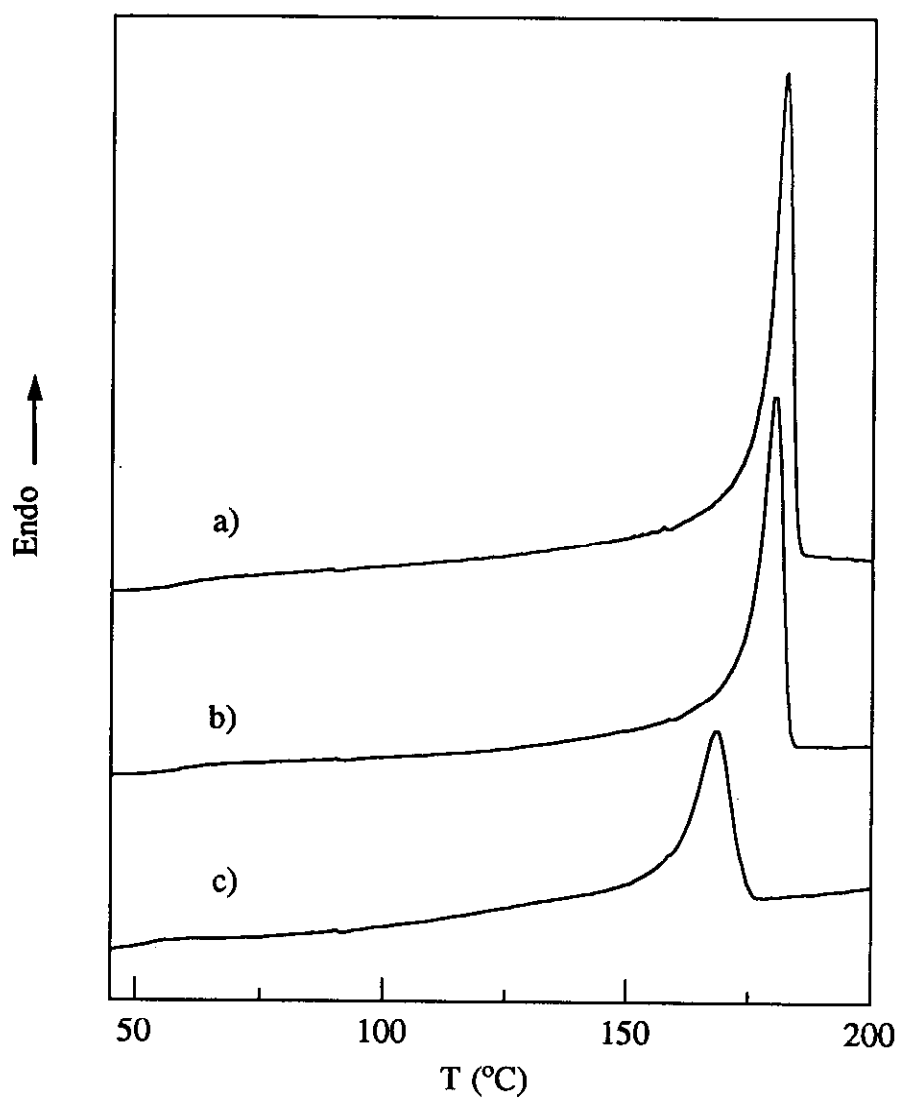


Fig. 1.9 Curvas calorimétricas de: (a) VAE-2-Q, (b) VAEAc-1-Q y (c) VAEAc-2-Q.

depresión por la presencia de grupos acetato residuales, más significativa para el caso de VAEAc-2 que para VAEAc-1, cuya T_g es prácticamente igual a la del VAE-2.

1.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La medida de los cambios de peso en un material en función de la temperatura o del tiempo puede realizarse mediante el análisis termogravimétrico. Este análisis resulta apropiado para el estudio de reacciones químicas, estabilidad térmica, desprendimiento de disolventes y de agua, oxidación en el material, caracterización de mezclas y copolímeros e incorporación de aditivos. En el presente trabajo la aplicación de esta técnica ha tenido como objetivos el análisis de la estabilidad térmica y la cuantificación del agua absorbida por los copolímeros estudiados.

La estabilidad térmica de los copolímeros depende de su estructura. Si el copolímero es al azar, la curva termogravimétrica estará comprendida entre las curvas de los homopolímeros correspondientes, variando en función de la composición. Si se trata de copolímeros en bloque, presentará dos etapas y cada una de ellas se aproximará a la de los homopolímeros constituyentes. En el caso de mezclas de polímeros, la curva termogravimétrica presentará también dos etapas, siempre que las estabilidades térmicas de los dos componentes de la mezcla sean suficientemente diferentes.

Los copolímeros VAE, a pesar de ser cristalinos y, comparados con el PVAL, hidrófobos debido a las unidades de etileno, son susceptibles de absorber agua a través de sus grupos hidroxilo. Tal circunstancia ha de tenerse en consideración dado que las propiedades se ven afectadas por el agua absorbida, pues ésta actúa como plastificante disminuyendo la rigidez y facilitando la movilidad de las cadenas macromoleculares. Como consecuencia del gran uso industrial de estos copolímeros se ha analizado la absorción de agua³⁶ y se ha observado que cuando está en pequeña cantidad no puede absorberse sobre los grupos funcionales de los copolímeros VAE, debido a los fuertes enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares de las cadenas, que conducen a la formación de *clusters*. Si aumenta el contenido de agua los enlaces de hidrógeno se destruyen y puede tener lugar la absorción sobre los grupos funcionales hasta que el agua ocupa todos los huecos de absorción. Cuando se produce esta circunstancia el agua se presenta sin asociar.

1.6.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La termogravimetría permite pesar una muestra de forma continuada en una microbalanza a medida que se calienta en un horno a una velocidad lineal programada. El aparato utilizado para las medidas fue un Perkin Elmer TGA-7 en el cual el diseño de equilibrio de la microbalanza utiliza un par motor servocontrolado para compensar las variaciones de peso del material. La cantidad de corriente necesaria para mantener el sistema en estado nulo es directamente proporcional al cambio de peso de la muestra. La velocidad de barrido empleada fue 10°C/min y el peso de las muestras osciló entre 3 y 5 mg. Se realizaron experiencias tanto sobre películas fundidas inmediatamente antes de la realización del análisis termogravimétrico (y cuyos datos se marcarán con *) como sobre películas con un mayor contacto ambiental, de las cuales se cortaron probetas para estudio de otras propiedades y se guardaron en bolsas herméticas de polietileno para evitar el contacto permanente con el entorno.

1.6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.6.2.1 Análisis de la estabilidad térmica de los copolímeros totalmente hidrolizados

La Fig. 1.10 muestra las curvas termogravimétricas obtenidas para PVAL, PE, y los copolímeros VAE-1-Q*, VAE-2-Q* y VAE-3-Q*. En ella se observa la reducida estabilidad térmica del PVAL comparada con la del PE, que comienza a descomponerse a unos 450°C y en una sólo etapa, en contraste con las dos etapas que comprende el proceso de degradación del PVAL. Este polímero, después de la pérdida del agua absorbida, que se comentará en el apartado 1.6.2.3, muestra una primera etapa de descomposición a partir de unos 230°C (esta temperatura varía dependiendo del método de síntesis³⁷ del PVAL) que implica principalmente la deshidratación de las cadenas macromoleculares, de forma que el residuo resultante está formado por estructuras insaturadas conjugadas, y una segunda etapa que comienza aproximadamente a 450°C y conduce a un resto carbonoso del 8%.

La Fig. 1.10 ratifica que los copolímeros VAE son al azar, como se comentó antes, dado que las curvas termogravimétricas de los tres copolímeros se hallan comprendidas entre

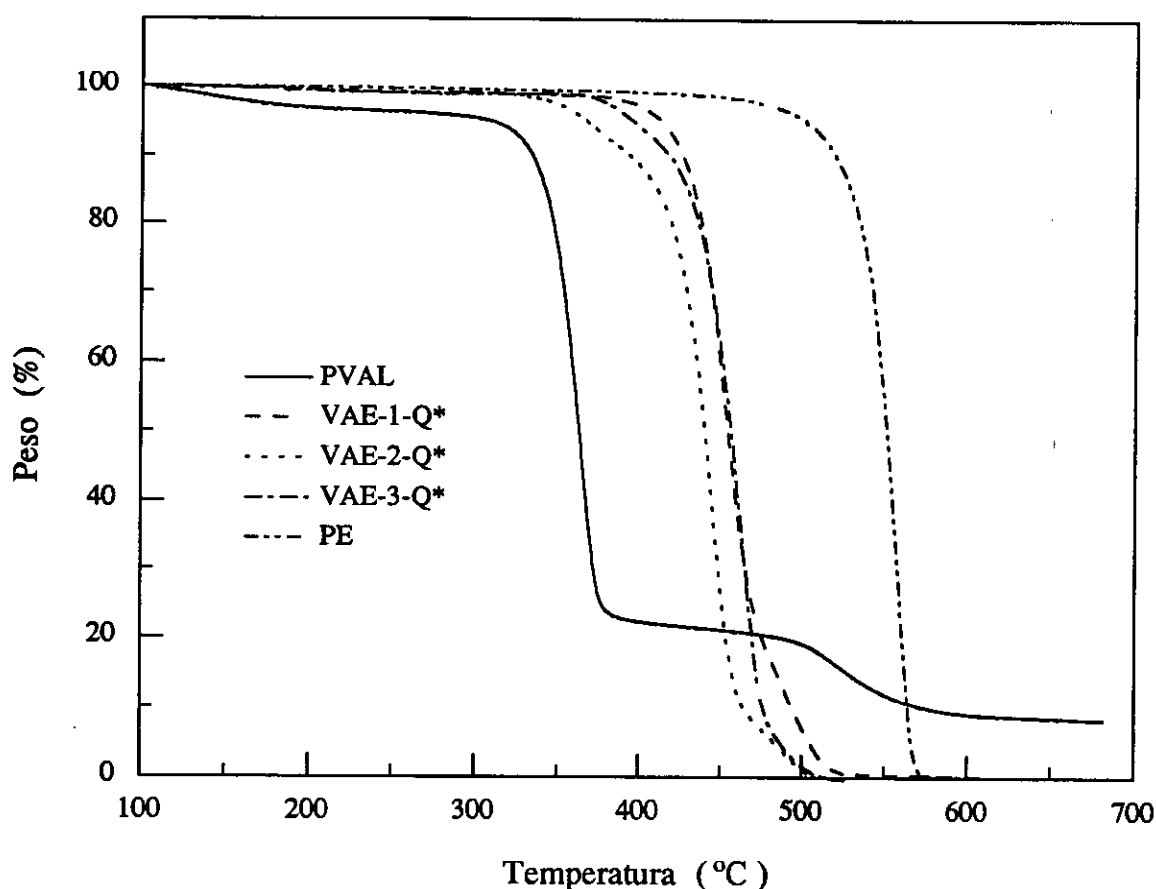


Fig. 1.10 Curvas termogravimétricas de PVAL, PE, VAE-1-Q*, VAE-2-Q* y VAE-3-Q*

las de los homopolímeros. La correlación con la composición no está bien definida, pues el copolímero VAE-1-Q (y VAE-1-Q*) inicia el proceso de degradación a temperaturas más elevadas que VAE-2-Q y VAE-3-Q (VAE-2-Q* y VAE-3-Q*, respectivamente), hecho que parece indicar que las heterogeneidades presentes en dicho copolímero, comentadas en las propiedades térmicas, le proporcionan una ligera mayor estabilidad. Es significativo que los procesos de degradación de los copolímeros no transcurran en dos etapas como le sucede al PVAL sino aparentemente en una sola, aunque para las muestras con tratamiento térmico S se observe un pequeño hombro en los porcentajes de pérdida de peso finales (menos perceptible aún para algunas de las muestras Q).

1.6.2.2 Análisis de la estabilidad térmica de los copolímeros con grupos acetato residuales

La Fig. 1.11 muestra las curvas termogravimétricas obtenidas para los homopolímeros y los copolímeros VAE-2-Q, VAEAc-1-Q y VAEAc-2-Q. Se trata, de nuevo, de copolímeros al azar, y en ellos, como en los totalmente hidrolizados, se produce una pérdida de peso previa al proceso de degradación, el cual transcurre a través de dos etapas, más marcadas para VAEAc-1 y VAEAc-2 que para VAE-2.

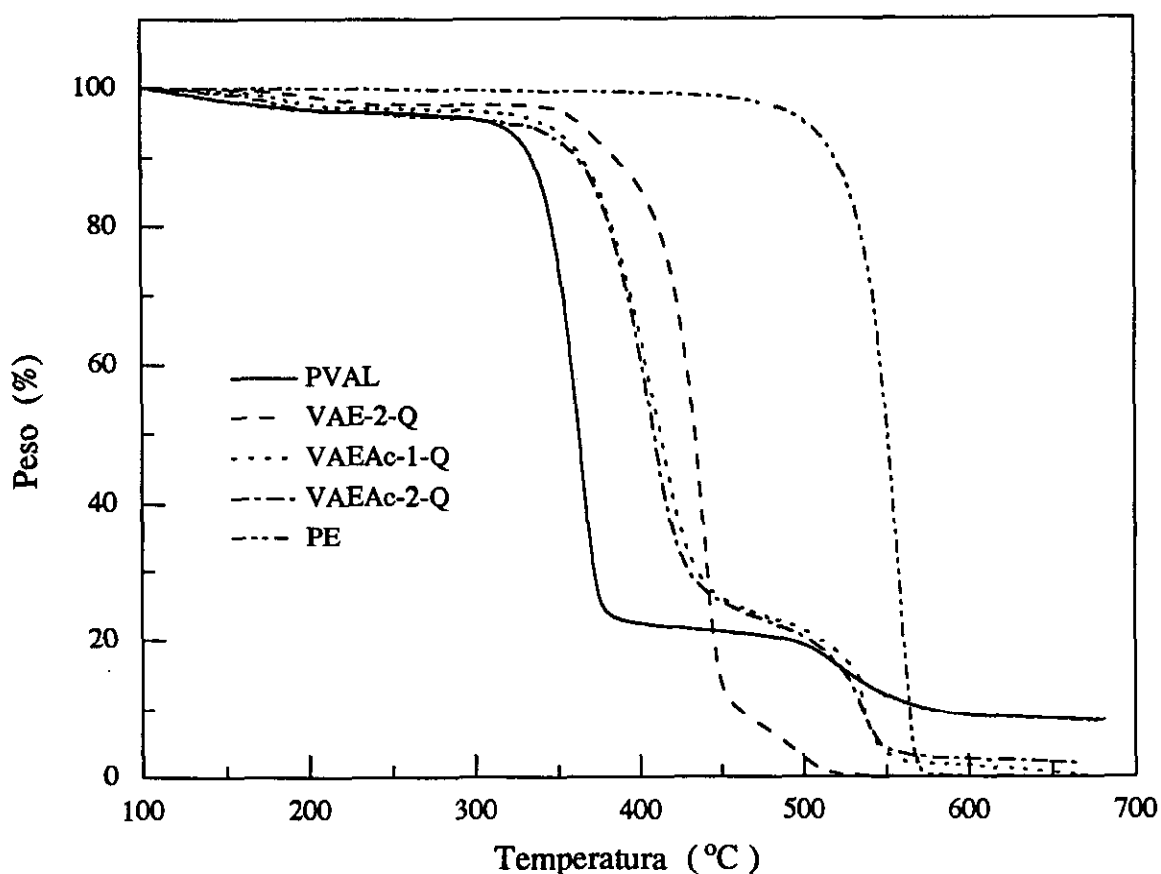


Fig. 1.11 Curvas termogravimétricas de PVAL, PE, VAE-2-Q, VAEAc-1-Q y VAEAc-2-Q.

1.6.2.3 Contenido de agua absorbida en los copolímeros totalmente hidrolizados

Las propiedades exhibidas por el PVAL y sus copolímeros VAE están influenciadas por la capacidad que poseen estos polímeros de formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre las cadenas, de manera que cualquier factor que afecte a dichos

enlaces alterará las propiedades de estos materiales. Su naturaleza hidrófila hace que una causa modificadora sea el agua ambiental, como se ha comentado previamente; por ello es importante conocer el contenido de agua absorbida para una correcta interpretación de los resultados.

La Tabla 1.5 muestra el contenido de agua absorbida para los diferentes copolímeros. En ella se observa que en las muestras con un mayor contacto ambiental la variación es la esperada, es decir, la cantidad de agua absorbida es más elevada en los copolímeros VAE-1 y VAE-2. Sin embargo, la situación es diferente para las muestras recién fundidas (muestras con *), siendo VAE-3 el que mayor cantidad de agua absorbe. La absorción en estos copolímeros es debida, en principio, a la conjugación de un doble efecto: el contenido de etileno y la cristalinidad. Los resultados indican que para las muestras medidas inmediatamente después de ser moldeadas, la cristalinidad es el efecto que predomina: a menor cristalinidad (muestra VAE-3) mayor absorción de agua, ya que este proceso tiene lugar en la fase amorfa.

El efecto de la historia térmica es evidente para los tres copolímeros y el enfriamiento lento desde el fundido produce una absorción menor de agua a consecuencia de un mejor y mayor desarrollo de la fase cristalina, circunstancia que conlleva una menor fase amorfa en la que tiene lugar la absorción del agua. Este hecho se observó en el PVAL³⁸, de forma que el aumento de la cristalinidad de las muestras provocaba una mayor resistencia al agua.

Tabla 1.5

Contenido de agua absorbida en los copolímeros totalmente hidrolizados

MUESTRA	% PERDIDA DE PESO (a T < 190°C)
PVAL	3.30
VAE-1-Q	2.02
VAE-1-Q*	0.78
VAE-1-S	1.72
VAE-1-S*	0.54
VAE-2-Q	2.22
VAE-2-Q*	0.79
VAE-2-S	1.66
VAE-2-S*	0.71
VAE-3-Q	1.72
VAE-3-Q*	0.90
VAE-3-S	1.46
VAE-3-S*	0.69
PE	0.00

* Muestras preparadas inmediatamente antes de la termogravimetría

1.6.2.4 Contenido de agua absorbida en los copolímeros con grupos acetato residuales

Los fuertes enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares en las cadenas macromoleculares del PVAL y los copolímeros VAE se debilitan considerablemente con la presencia de los grupos acetato, por su carácter más hidrófobo, y sobre todo porque compiten con los hidroxilos en la formación de las uniones por puentes de hidrógeno. Este

debilitamiento se refleja en la posibilidad, en condiciones similares, de una mayor interacción de los grupos hidroxilo de las cadenas polímeras con el agua ambiental. Por consiguiente, se espera una absorción de agua mayor para estos copolímeros, como confirman los resultados (ver Tabla 1.6). El efecto de las historias térmicas es similar al expuesto anteriormente para los copolímeros totalmente hidrolizados.

Tabla 1.6

Contenido de agua absorbida por los copolímeros con grupos acetato residuales

MUESTRA	% PERDIDA DE PESO (a $T < 190^{\circ}\text{C}$)
PVAL	3.30
VAE-2-Q	2.22
VAE-2-Q*	0.79
VAE-2-S	1.66
VAE-2-S*	0.71
VAEAc-1-Q	2.81
VAEAc-1-Q*	0.94
VAEAc-1-S	1.70
VAEAc-1-S*	0.84
VAEAc-2-Q	3.52
VAEAc-2-Q*	1.61
VAEAc-2-S	2.72
VAEAc-2-S*	1.55
PE	0.00

* Muestras preparadas inmediatamente antes de la termogravimetría

1.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los copolímeros de alcohol vinílico y etileno presentan carácter cristalino en todo el intervalo de composición²⁸ (Fig. 1.12), circunstancia bastante inusual en copolímeros. Si el contenido de alcohol vinílico es inferior al 20%, el copolímero forma cristalitas isomorfas con los de PE ya que, debido al pequeño volumen del grupo hidroxilo, es posible el reemplazamiento de un átomo de H por dicho grupo sin una perturbación significativa de la red cristalina del PE. En este caso, grupos aislados de alcohol vinílico o secuencias muy cortas pueden incorporarse en la red del PE como defectos puntuales²². De manera similar, si el contenido es superior al 60% de VAL, las secuencias de alcohol vinílico son suficientemente largas para permitir la cristalización del PVAL, de forma que ahora son las unidades de etileno las que pueden incorporarse como defectos isomorfas en los cristales del PVAL²². El hecho de que cada unidad monómera pueda empaquetarse en la forma cristalina de la otra parece provenir de la naturaleza de ambos homopolímeros, pues presentan estructuras planares en zig-zag³⁶. Para una composición intermedia, entre el 20 y el 60% de alcohol vinílico, se conoce ahora^{28,39} que ambas unidades cristalizan en un sistema pseudo hexagonal, a diferencia de lo que se interpretó en el pasado cuando para tales contenidos de alcohol vinílico se supuso que el difractograma era una superposición²² de los del PE y PVAL, es decir, que los comonomeros cristalizaban separadamente.

1.7.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los estudios de rayos X a ángulos altos (WAXS) se han realizado a temperatura ambiente en un difractor Philips. Los difractogramas se registraron en un intervalo de 2θ entre 3° y 40° , utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada a través de Ni. Las medidas se realizaron sobre láminas cuadradas de aproximadamente 2 cm de lado, cortadas de las películas de las diversas muestras, para ambos tratamientos térmicos. La adquisición tiene lugar por reflexión, y el error estimado en 2θ es de ± 0.2 grados.

Los estudios de difracción a ángulos bajos se llevaron a cabo utilizando radiación sincrotrón en el Laboratorio Daresbury (estación 8.2) del Reino Unido. Se utilizaron dos

distancias detector-muestra distintas: 3.2 m y 1.6 m, las cuales permiten acceder a un intervalo de espaciados comprendido entre 26 y 600 Å en el primer caso y entre 15 y 350 Å en el segundo. La calibración de los espaciados se realizó con una muestra de colágeno de cola de rata ($L = 670 \text{ Å}$). El error estimado de estas medidas es de $\pm 5 \text{ Å}$.

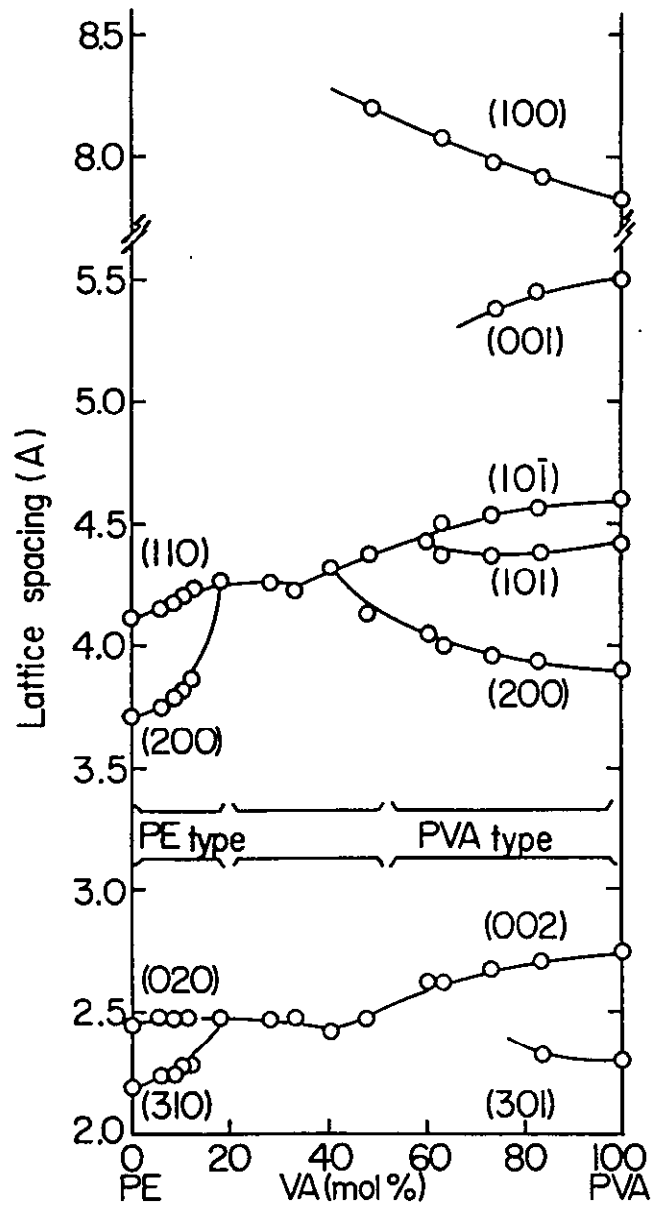


Fig. 1.12 Variación del espaciado de la red con la composición del copolímero²⁸.

1.7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.7.2.1 Difracción de rayos X a ángulos altos (WAXS)

1.7.2.1.1 Copolímeros totalmente hidrolizados

Las Figs. 1.13 y 1.14 muestran los difractogramas de los homopolímeros, PE y PVAL, cristalizando el primero en una red ortorrómbica y el segundo en una monoclinica, como se ha expuesto con anterioridad. Los espaciados correspondientes se recogen en las Tablas 1.7 y 1.8. No se observa variación significativa en los diagramas del PE para ambos tratamientos, Q y S, circunstancia que no es semejante en el PVAL, donde para la muestra S se obtienen difracciones más estrechas, con un mejor grado de resolución de las reflexiones consecuencia de la mejora sufrida por la fase cristalina al habersele permitido un mejor desarrollo.

Los copolímeros exhiben un comportamiento característico. Se ha comentado anteriormente que este tipo de copolímeros cocrystaliza en todo el intervalo de composición y que dependiendo de ésta lo hacen en el sistema ortorrómbico, monoclinico o pseudo-hexagonal. Las Figs. 1.15 y 1.16 (VAE-2 presenta difractogramas semejantes a los VAE-1) demuestran, sin embargo, que la situación no es tan simple. Si se comparan los difractogramas de PVAL-S y VAE-1-S se observa que ambas muestras poseen el mismo sistema cristalino -monoclinico- aunque la red de VAE-1-S esté un poco distorsionada por la inclusión de las unidades de etileno como defectos²². Mientras que las diferencias existentes entre PVAL-Q y PVAL-S eran las lógicas debido a un aumento de tamaño y a un perfeccionamiento de los cristalitos como consecuencia del proceso de cristalización, no sucede así entre VAE-1-Q y VAE-1-S (ver Fig. 1.15) cuyos difractogramas son totalmente diferentes. En este caso se ha producido una variación en la red cristalina del copolímero, es decir cada historia térmica provoca la cristalización en un sistema cristalino concreto: monoclinico -como el PVAL- para la muestra S y pseudo-hexagonal para la muestra Q (los valores hallados para los espaciados coinciden perfectamente con los dados por la Fig. 1.12). No se tiene referencia de tal circunstancia en el pasado, pues aunque se analizó el efecto del tiempo de templado mediante medidas de rayos X³⁹, no se apreció un cambio de sistema

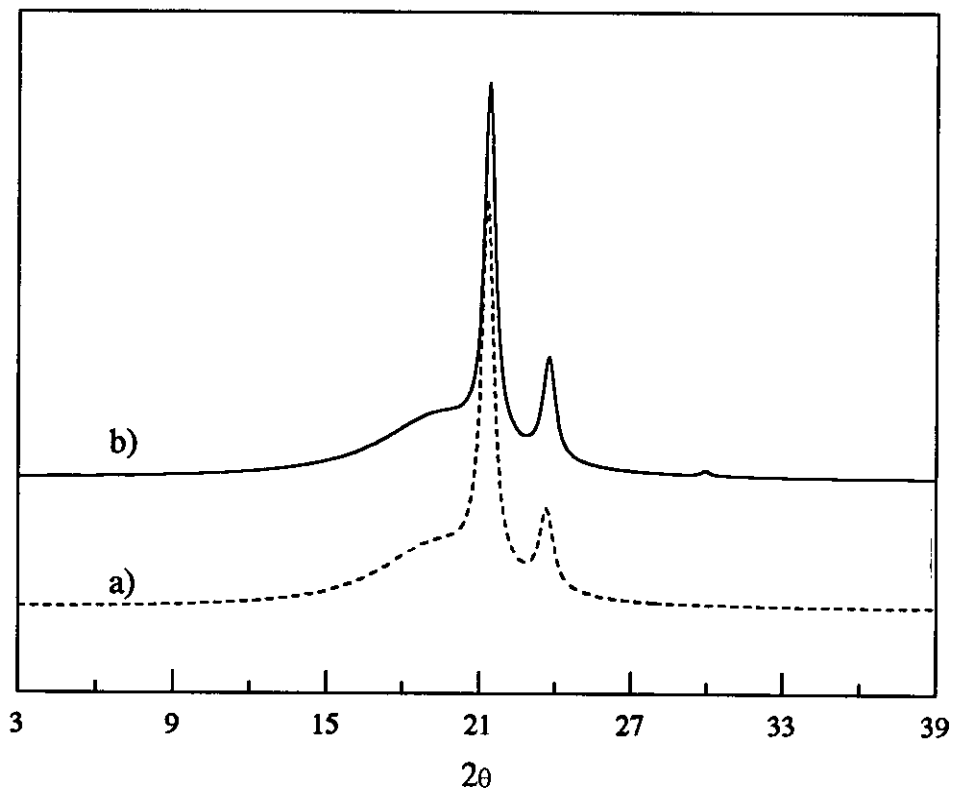


Fig. 1.13 Difractogramas de PE: (a) tratamiento Q; (b) tratamiento S.

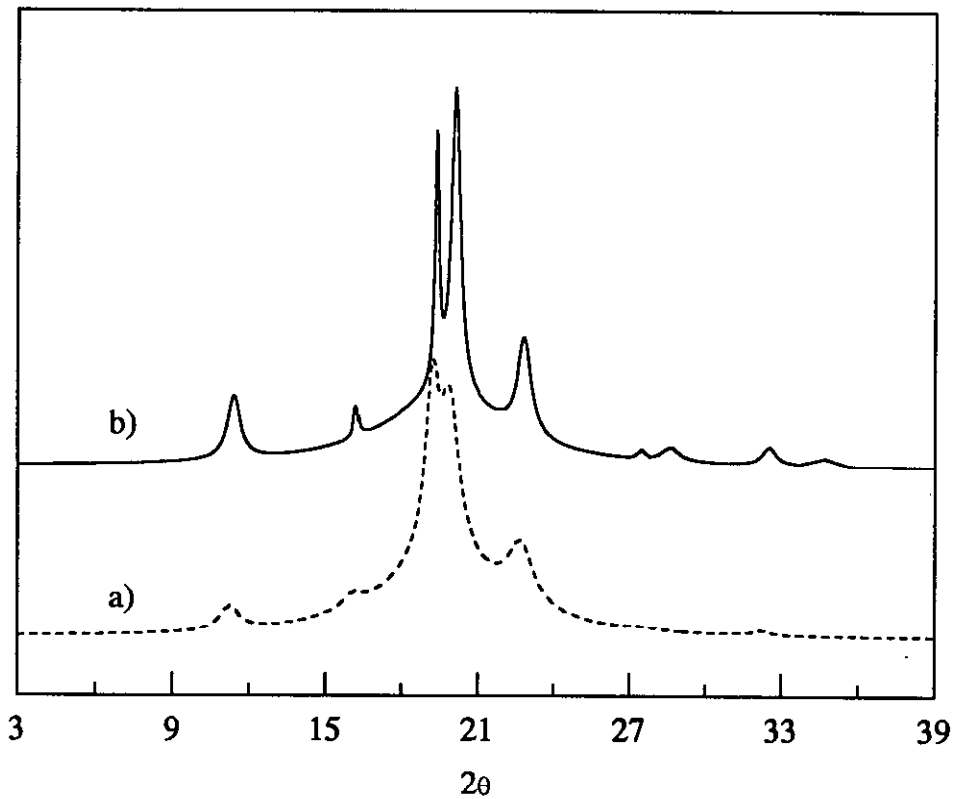


Fig. 1.14 Difractogramas de PVAL: (a) tratamiento Q; (b) tratamiento S

Tabla 1.7
 Ángulos de difracción y espaciados correspondientes al PE

PE-S		PE-Q	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
21.4	4.14	21.4	4.14
23.8	3.73	23.8	3.73

Tabla 1.8
 Ángulos de difracción y espaciados correspondientes al PVAL

PVAL-S		PVAL-Q	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
11.3	7.82	11.4	7.75
16.1	5.50	16.2	5.47
19.3	4.59	19.5	4.55
20.0	4.43	20.0	4.43
22.7	3.91	22.8	3.90
27.5	3.24	-	-
28.6	3.12	-	-
32.6	2.74	32.4	2.76
34.7	2.58	-	-

cristalino en el material enfriado rápidamente sólo un menor grado de resolución de las reflexiones. Lo hasta ahora expuesto indica que, para los copolímeros con contenidos superiores al 60% de alcohol vinílico, los resultados de VAE-1-S y VAE-2-S concuerdan con la generalización previa^{22,28,39} formando cristalitos monocínicos análogos a los del PVAL. En cambio, los resultados hallados para VAE-1-Q y VAE-2-Q muestran que dicha generalización no tomó en consideración la historia térmica, ya que el subenfriamiento rápido provoca no sólo una disminución del tamaño y una menor perfección de los cristalitos, sino también la formación de dos redes cristalinas diferentes para un mismo copolímero.

El copolímero VAE-3 se encuentra en el límite de composiciones que forman cristalitos monocínicos como el PVAL o cristalitos pseudo hexagonales. Para ambas historias térmicas (a diferencia de VAE-1 y VAE-2) origina cristalitos pseudo hexagonales. En la Fig. 1.16 se visualiza una menor resolución de las reflexiones para el tratamiento Q, tal y como sucede en el PVAL. Las Tablas 1.9 y 1.10 recogen los valores de los espaciados de VAE-1 y VAE-3 para ambos tratamientos térmicos.

1.7.2.1.2 Copolímeros con grupos acetato residuales

Los grupos acetato, a consecuencia de su mayor tamaño, suponen un impedimento a la formación de los cristalitos. Como el contenido de tales grupos es muy pequeño, los terpolímeros analizados son cristalinos (como se señaló en las propiedades térmicas), aunque la red se va a perturbar ligeramente por su presencia, y poseen la misma característica de los copolímeros VAE-1 y VAE-2, es decir, muestran diferente ordenación tridimensional con la historia térmica. Este hecho es lógico pues en estos terpolímeros el contenido de alcohol vinílico es del mismo orden del presentado por VAE-2. Es destacable la menor resolución en las reflexiones a medida que aumenta el contenido en acetato, como puede observarse en la Figs. 1.17 y 1.18.

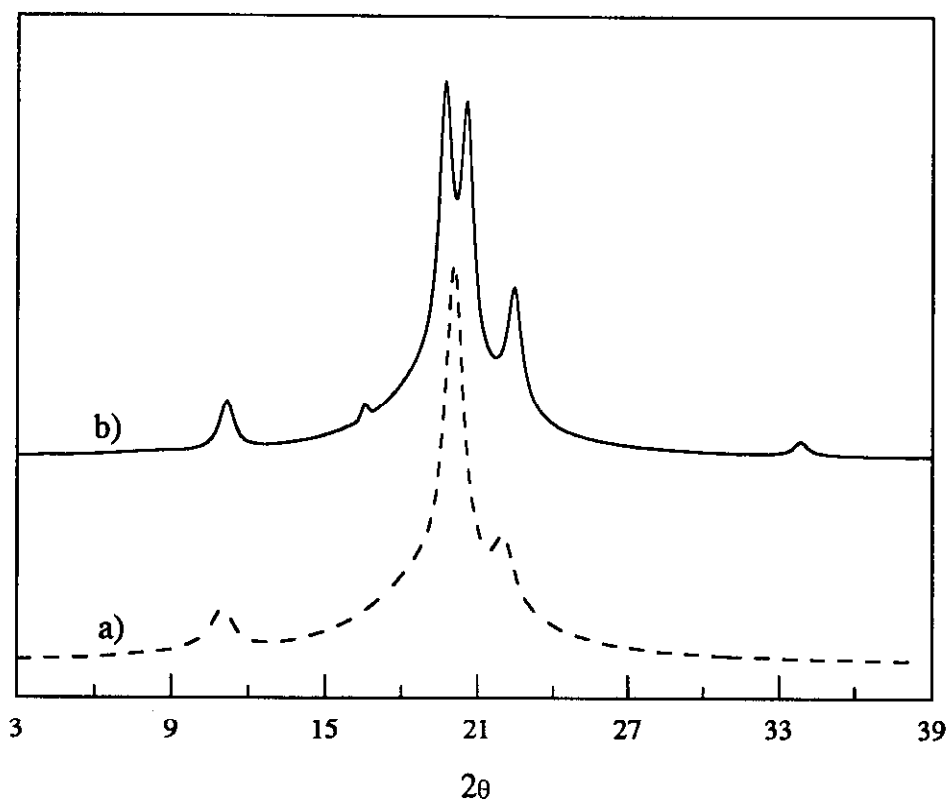


Fig. 1.15 Diffractogramas de VAE-1: (a) tratamiento Q; (b) tratamiento S

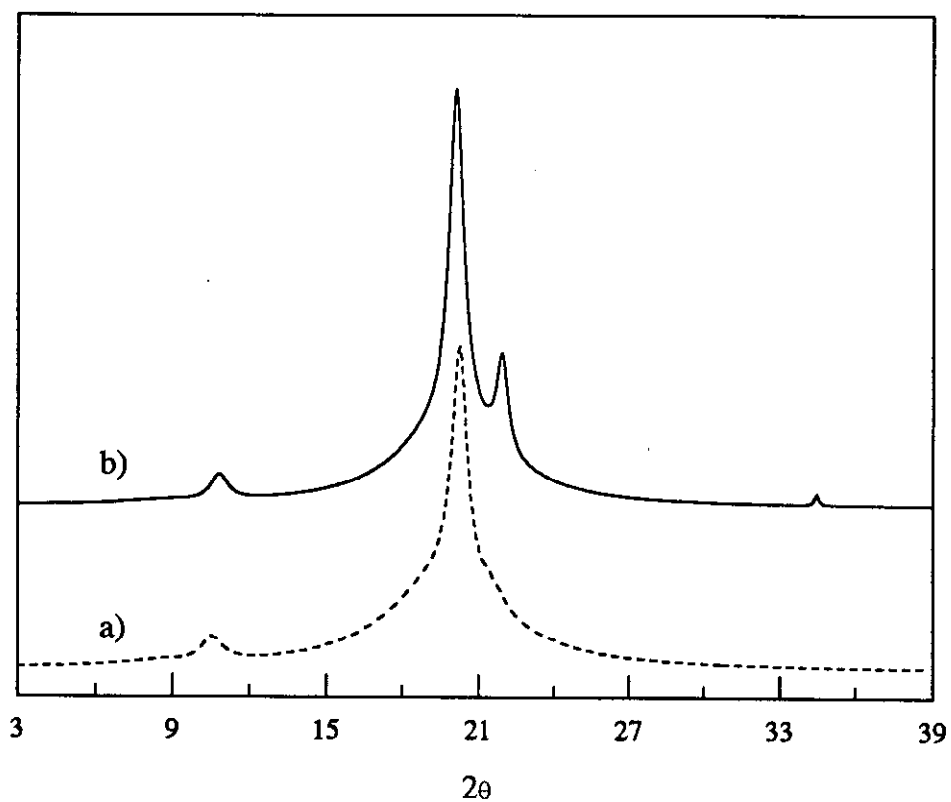


Fig. 1.16 Diffractogramas de VAE-3: (a) tratamiento Q; (b) tratamiento S

Tabla 1.9
 Ángulos de difracción y espaciados correspondientes al VAE-1

VAE-1-S		VAE-1-Q	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
11.2	7.89	11.0	8.03
16.8	5.27	-	-
19.8	4.48	-	-
20.6	4.31	20.2	4.39
22.6	3.93	22.2	4.00
33.8	2.65	-	-

Tabla 1.10
 Ángulos de difracción y espaciados correspondientes al VAE-3

VAE-3-S		VAE-3-Q	
2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
10.8	8.18	10.8	8.18
20.2	4.39	20.4	4.35
22.0	4.04	-	-
31.5	2.84	-	-

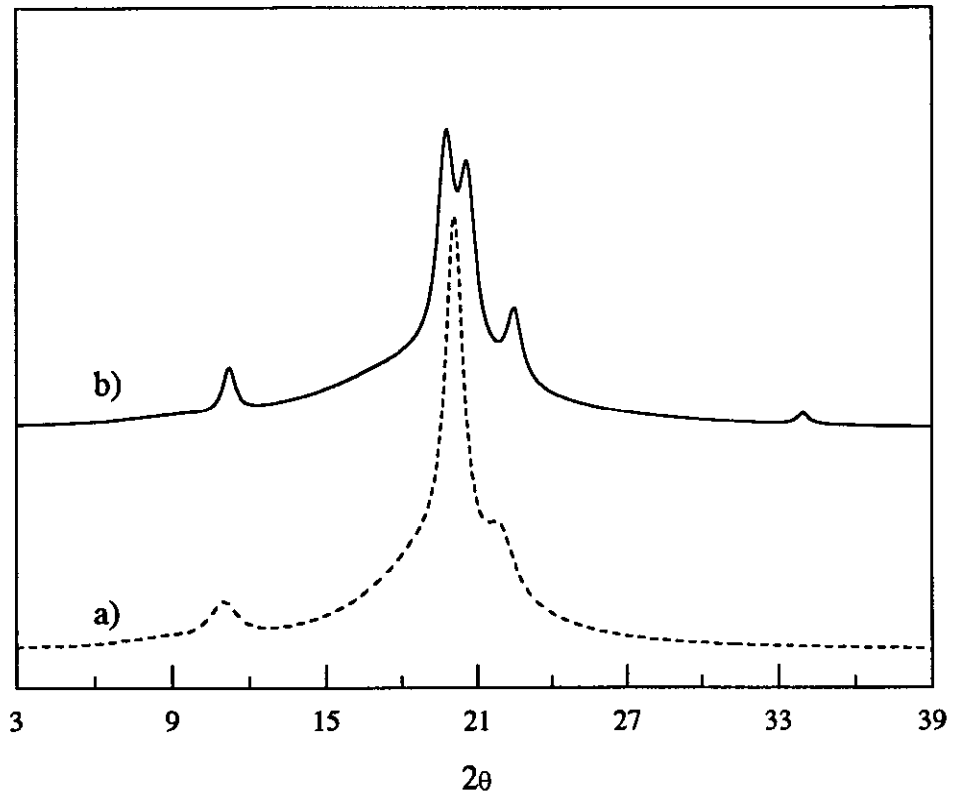


Fig. 1.17 Difractogramas de VAEAc-1: (a) tratamiento Q; (b) tratamiento S.

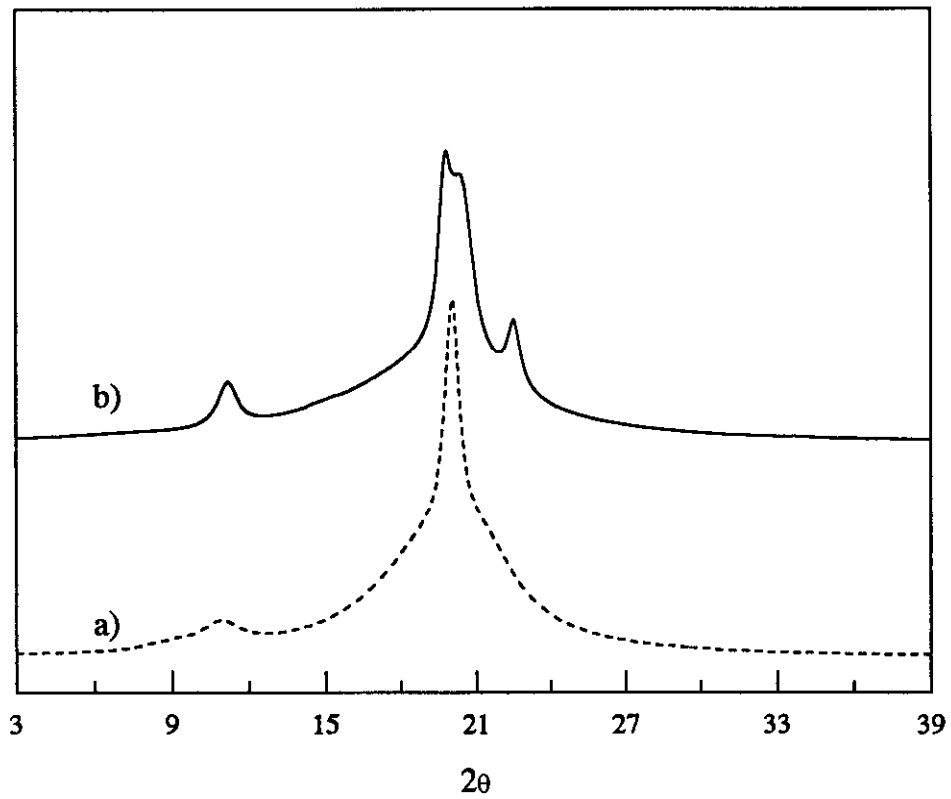


Fig. 1.18 Difractogramas de VAEAc-2: (a) tratamiento Q; (b) tratamiento S.

1.7.2.1.3 Cristalinidad

La difracción de rayos X (WAXS) es una técnica que, además de aportar información sobre la estructura cristalina del sistema, permite estimar el grado de cristalinidad de los polímeros. El método requiere, preferiblemente, disponer del material totalmente amorfo, de manera que al evaluar la cristalinidad la forma de la contribución amorfa sea perfectamente conocida. Esto no es factible en todos los casos, y por ello es difícil de establecer una evaluación real del halo amorfo.

En nuestro caso, todas las muestras son cristalinas para las dos historias térmicas, de manera que es imposible obtener copolímeros totalmente amorfos. Para el cálculo de la cristalinidad mediante la técnica de rayos X, se procedió a un ajuste de los diferentes picos a lorentzianas⁴⁰ como puede observarse en la Figura 1.19 y los valores hallados se recogen en la Tabla 1.11 para los diferentes homopolímeros y copolímeros. (El error estimado en estos valores es de ± 5 unidades, proveniente fundamentalmente de la indefinición del halo amorfo, que se manifiesta claramente al utilizar otro tipo de curvas, como por ejemplo un producto gaussiana-lorentziana).

Los homopolímeros presentan valores similares, dentro del error experimental, para ambas historias térmicas. En el caso de los copolímeros con tratamiento Q, se observa un descenso gradual de la cristalinidad con el aumento del contenido de alcohol vinílico (Tabla 1.11). En los copolímeros VAE-2 y VAE-3 con tratamiento S, la composición no parece ser un factor que altere la cristalinidad del sistema, permaneciendo ésta prácticamente constante, circunstancia que se repite para los copolímeros VAEAc-1-S y VAEAc-2-S.

Tabla 1.11
Cristalinidades estimadas a partir de rayos X y entalpías de fusión de los diferentes homopolímeros y copolímeros

Muestra	1- λ (%)	ΔH_m (J/g)
PVAL-Q	48	90
PVAL-S	47	-
VAE-1-Q	43	86
VAE-1-S	49	86
VAE-2-Q	39	95
VAE-2-S	45	90
VAE-3-Q	37	80
VAE-3-S	45	82
LDPE-Q	47	99
LDPE-S	44	102
VAEAc-1-Q	44	73
VAEAc-1-S	45	75
VAEAc-2-Q	36	51
VAEAc-2-S	44	54

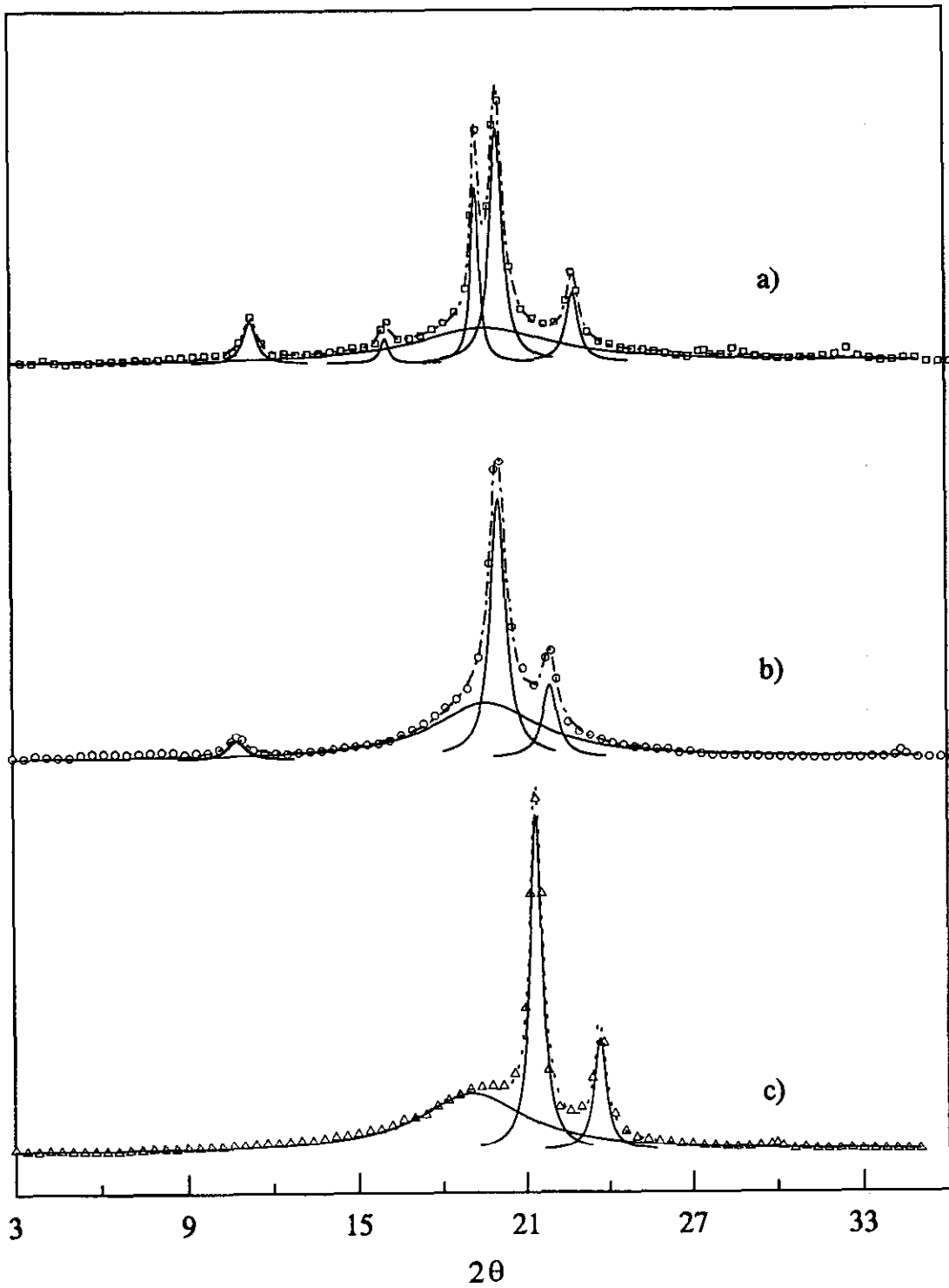


Fig. 1.19 Ajuste a lorentzianas de los difractogramas de: a) PVAL-S, b) VAE-3-S y c) PE-S.

1.7.2.2 Difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXS)

El análisis mediante difracción a ángulos bajos nos da idea de la distribución de los tamaños del cristal en las muestras, ya que proporciona valores de los largos espaciados. En estos valores debe tenerse en cuenta que la componente no cristalina también está incluida y éste puede ser el motivo por el que no se observen diferencias claras en la distribución total de los espaciados (Tabla 1.12 y Figura 1.20). Así pues, encontramos valores iguales dentro del error experimental en los largos espaciados de los copolímeros con la misma historia térmica²⁹, mientras que sí se observan diferencias en las curvas de DSC entre los copolímeros VAE-1, VAE-2 y VAE-3, como se explicó anteriormente en este capítulo de la Memoria. Un análisis de las curvas de la Fig. 1.20 parece indicar, sin embargo, que la muestra VAE-3-Q presenta un hombro más acusado en la zona de tamaños más pequeños.

Tabla 1.12

Largos espaciados para los copolímeros VAE con ambas historias térmicas.

Muestra	L (nm)
VAE-1-Q	13.3
VAE-1-S	14.3
VAE-2-Q	13.9
VAE-2-S	15.0
VAE-3-Q	12.7
VAE-3-S	15.2

En cambio, los resultados de la Tabla 1.12 ponen de manifiesto que en las muestras cristalizadas lentamente los cristalitos parecen presentar mayor tamaño que en aquellas donde el subenfriamiento es rápido desde el estado fundido.

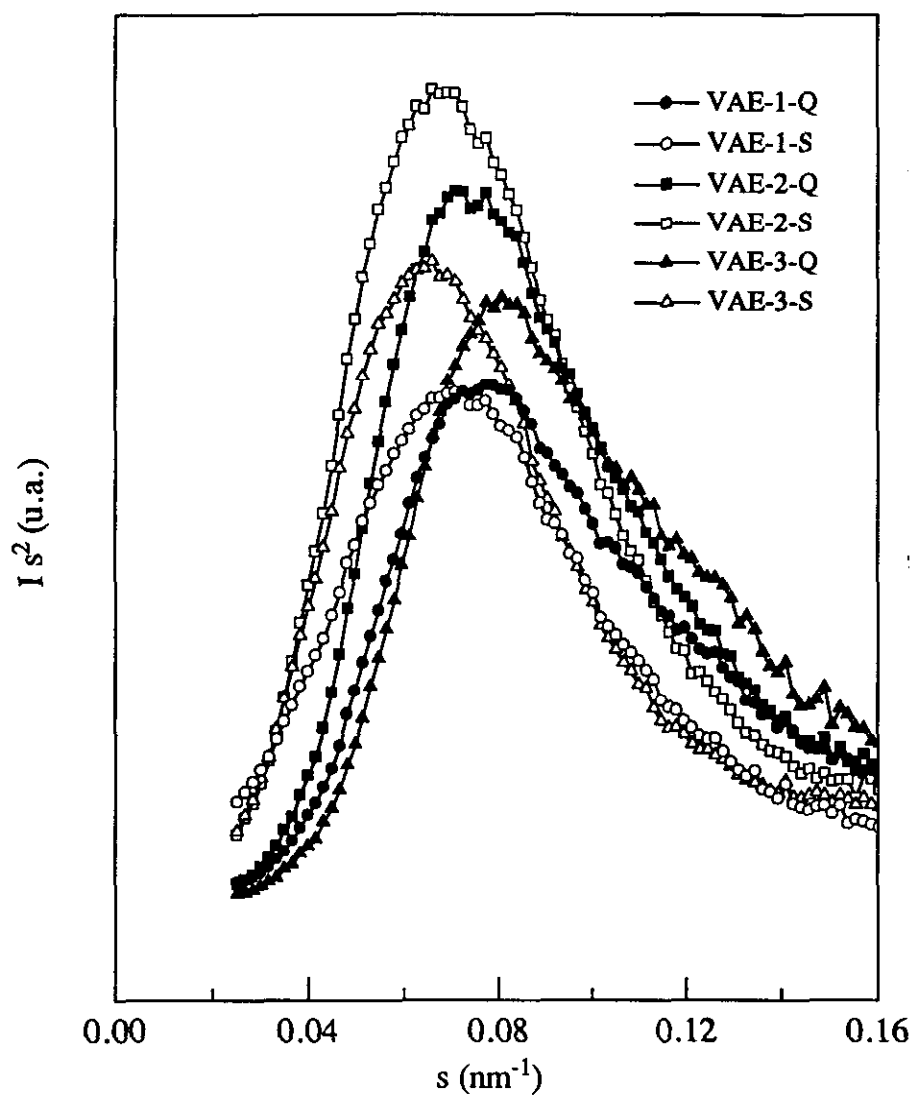


Fig. 1.20 Diffractogramas de SAXS (con la corrección de Lorentz) de los copolímeros VAE con ambos tratamientos térmicos.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- D. Bodily, B. Wunderlich; *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 25 (1966)
- 2.- Y. Mori, H. Sumi, T. Hirabayashi, Y. Inai, K. Yokota; *Macromolecules*, **27**, 1051 (1994)
- 3.- T.C. Chung; *Polymer*, **32**, 1336 (1991)
- 4.- S. Ramakrishnan; *Macromolecules*, **24**, 3753 (1991)
- 5.- H. Ketels, J. Beulen, G. van der Velden; *Macromolecules*, **21**, 2032 (1988)
- 6.- M.D. Bruch; *Macromolecules*, **21**, 2707 (1988)
- 7.- T.K. Wu; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **14**, 343 (1976)
- 8.- T. Wagner, K. Schlothauer, H. Scheneider; *Plaste Kautsch.* **11**, 637 (1982)
- 9.- M.F. Grenier-Loustalot; *Eur. Polym. J.* **21**, 361 (1985)
- 10.- A.S. Dunn; in "*Polyvinyl Alcohol-Developments*", Ch. 10, C.A. Finch, Ed., John Wiley and Sons, London (1992)
- 11.- L. Mandelkern; *Farad. Dis. Chem. Soc.* **68**, 310 (1979)
- 12.- D.J. Plazek; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 1533 (1982)
- 13.- P.J. Flory; *J. Chem. Phys.* **10**, 51 (1942)
- 14.- L.A. Wood, V. Bekkedahl; *J. Appl. Phys.* **17**, 362 (1946)
- 15.- R. Chiang, P.J. Flory; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2857 (1961)
- 16.- L.A. Wood; *Rubber Chem. Technol.* **36**, 103 (1963)
- 17.- J.G. Fatou, L. Mandelkern; *J. Phys. Chem.* **69**, 417 (1965)
- 18.- L. Mandelkern; "*Crystallization of Polymers*", Mc Graw-Hill, New York (1964)
- 19.- R.W. Lenz, S. Go; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **11**, 2927 (1973)
- 20.- R.M.Jr. Schulken, R.E. Boy, R.H. Cox; *J. Polym. Sci. Part C*, **6**, 17 (1964)
- 21.- R.N. Mohn, D.R. Paul, J.W. Barlow, C.A. Cruz; *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 575 (1979)
- 22.- K.H. Illers; *Eur. Polym. J. Supplement*, **1969**, 133 (1969)
- 23.- N. Okui, T. Kawai; *Makromol. Chem.* **154**, 161 (1972)
- 24.- C. D. Han, Y-J. Ma, S.G. Chu; *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5597 (1986)
- 25.- C. Fonseca; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1989)
- 26.- I.O. Salyer, A. S. Kenyon; *J. Polym. Sci., Part A-1*, **9**, 3083 (1971)
- 27.- C.W. Bunn, H.S. Peiser; *Nature*, **159**, 161 (1947)
- 28.- K. Nakamae, M. Kameyama, T. Matsumoto; *Polym. Eng. Sci.* **19**, 572 (1979)

-
- 29.- C. Fonseca, J.M. Pereña, R. Benavente, M.L. Cerrada, A. Bello, E. Pérez; *Polymer*, **36**, 1887 (1995)
 - 30.- K. Kimura, T. Shigemura, S. Yuasa; *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 3161 (1984)
 - 31.- D.R. Burfield, N. Kashiwa; *Makromol. Chem.* **186**, 2657 (1985)
 - 32.- F.M. Mirabella, A. Ford; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **25**, 777 (1987)
 - 33.- H. Hosoda; *Polym. J.* **20**, 383 (1988)
 - 34.- E. Pérez, R. Benavente, A. Bello, J.M. Pereña, C. Aguilar, M.C. Martínez; *Polym. Eng. Sci.* **31**, 1189 (1991)
 - 35.- R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, C. Aguilar, M.C. Martínez; *J. Mater. Sci.* **25**, 4162 (1990)
 - 36.- T. Okaya, K. Ikari; in *"Polyvinyl Alcohol-Developments"*, Ch. 8, C.A. Finch, Ed., John Wiley and Sons, London (1992)
 - 37.- R. K. Tubbs, T. K. Wu; in *"Polyvinyl Alcohol-Properties and Applications"*, Ch. 10, C.A. Finch, Ed., John Wiley and Sons, London (1973)
 - 38.- K. Fujii, S. Imoto, J. Ukida, M. Matsumoto; *J. Polym. Sci. Part B*, **1**, 497 (1963)
 - 39.- A. Apicella, H.B. Hopfenberg, S. Picarolo; *Polym. Eng. Sci.* **22**, 382 (1982)
 - 40.- N.S. Murthy, H. Minor; *Polymer*, **31**, 996 (1990)

PROPIEDADES MECÁNICAS

2.1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros se caracterizan por su elevado y heterogéneo peso molecular, por la posibilidad de adoptar, como consecuencia de lo anterior, un número muy elevado de conformaciones moleculares en el espacio, y por la existencia de importantes fuerzas intermoleculares, factores que condicionan su peculiar, y a la vez versátil, comportamiento mecánico, que es uno de los aspectos más relevantes cuando se trata de utilizar los polímeros en aplicaciones prácticas.

Las macromoléculas presentan propiedades diferentes de las de los sistemas viscosos (en los cuales la velocidad de deformación es proporcional a la fuerza aplicada y todo el trabajo sobre el sistema se disipa en forma de calor) y de los sistemas elásticos (en los cuales la deformación es proporcional a la fuerza aplicada y el trabajo es almacenado como energía potencial). Por el contrario, la naturaleza viscoelástica de los polímeros hace que al someterlos a un campo de fuerzas externo, su respuesta (una deformación) no se efectúe instantáneamente. El cese del campo de fuerzas pone de manifiesto la tendencia de las macromoléculas a regresar al estado inicial, por lo que parte de la deformación se recupera, y, por ello, se denomina deformación elástica. Está constituida por dos contribuciones: una de tipo entrópico, originada por el aumento de orden, que en la mayoría de los casos es dominante, y otra de tipo hookeano, que tiene un valor muy pequeño y está causada por la deformación de los ángulos y longitudes de enlace. Otra parte de la deformación no es recuperable, viene originada por el desplazamiento del centro de gravedad de una macromolécula con respecto al de las vecinas y se denomina deformación viscosa.

En la deformación macroscópica de los polímeros se conjugan las contribuciones elásticas y viscosas, dependiendo de las escalas de tiempo y temperatura. Por tanto, las propiedades mecánicas de los polímeros dependen fuertemente de su composición y estructura, así como del tiempo, velocidad de aplicación de las fuerzas y de la temperatura.

Los procesos de deformación de los polímeros llevan implícitas variaciones sustanciales de su estructura y, por consiguiente, de sus propiedades, pues provocan la

orientación de las cadenas macromoleculares (Capítulo 4 de esta Tesis); por ello constituyen, junto con la síntesis de nuevos polímeros, la copolimerización, o los procesos de mezclado, una vía de obtención de materiales con alto interés a la vez científico y tecnológico. Dado el interés industrial de los copolímeros VAE y considerando que no existe en la literatura ningún estudio exhaustivo de las propiedades mecánicas de estos copolímeros (con contenido mayoritario en alcohol vinílico), en el presente Capítulo se procede al estudio de sus propiedades mecánicas mediante deformación uniaxial, analizándose la influencia de la composición de los copolímeros, de su grado de hidrólisis, del tratamiento térmico y de las condiciones de la deformación.

2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Numerosos factores estructurales, junto con la composición química, son responsables del peculiar comportamiento mecánico de los polímeros¹:

- peso molecular
- entrecruzamiento y ramificación
- cristalinidad y morfología cristalina
- copolimerización
- plastificación
- orientación molecular
- cargas
- mezclas
- separación de fases y orientación en bloques

En relación con los factores estructurales y moleculares mencionados, en la determinación del comportamiento mecánico son importantes las siguientes variables externas:

- temperatura e historia térmica
- tiempo, frecuencia, o velocidad de deformación
- presión

- amplitudes del esfuerzo y de la deformación
- tipo de deformación
- entorno ambiental

Se ha desarrollado una amplia variedad de ensayos mecánicos, muchos de los cuales están normalizados². El objetivo de tal normalización es proporcionar simplicidad y uniformidad a los ensayos, por lo cual no siempre se logra con ellos la información básica o específica requerida para un estudio concreto. Los ensayos mecánicos más empleados, junto con el parámetro o propiedad que miden y su campo principal de aplicación, son:

- fluencia: Deformación experimentada por un material sometido durante un período de tiempo a un esfuerzo o carga constante. Son ensayos muy útiles para el diseño de piezas de material polímero.
- relajación de esfuerzo: Esfuerzo o carga requerido/a para mantener constante una deformación previa del material. Son experimentos muy valiosos para el entendimiento teórico de las propiedades mecánicas de los polímeros.
- esfuerzo-deformación: Esfuerzo necesario para deformar la muestra a una velocidad constante. Usados para la determinación de parámetros ingenieriles de los materiales polímeros.
- mecanodinámicos: Respuesta de un material a un esfuerzo (o deformación) sinusoidal u otro tipo de sollicitación periódica. Permiten estudiar los movimientos moleculares y el comportamiento viscoelástico de los polímeros.
- impacto: Resistencia a la rotura bajo condiciones específicas, al golpear el material a alta velocidad. Este tipo de ensayo proporciona información sobre la tenacidad del polímero. Los ensayos esfuerzo-deformación a alta velocidad pueden considerarse un tipo especial de ensayos de impacto^{3,4}.

Los ensayos esfuerzo-deformación son los más comúnmente utilizados, aunque a veces

la interpretación tecnológica de los resultados sea difícil debido a las posibles fluctuaciones del esfuerzo⁵ originadas por defectos en el material y también a la posible concurrencia de diferentes procesos durante la deformación, tales como la reestructuración de las entidades cristalinas en polímeros semicristalinos, y la reorientación de los segmentos de cadena en polímeros amorfos, como se detallará en el Capítulo 4.

Los ensayos esfuerzo-deformación proporcionan información sobre tres propiedades mecánicas básicas -rigidez, resistencia a la tracción y tenacidad- de gran utilidad en la mayoría de las aplicaciones de los polímeros. La primera de estas propiedades representa⁶ la resistencia del material a la deformación cuando se aplican fuerzas externas y evidencia el comportamiento elástico de la macromolécula en la región de bajas deformaciones. Además, resulta más fácil relacionarla con la estructura molecular que cualquier otra propiedad mecánica; de ahí su gran importancia en los diseños ingenieriles. Una medida de la rigidez es el módulo elástico o módulo de Young, E , el cual se define como la relación entre el esfuerzo aplicado, σ , y la deformación resultante, ϵ , es decir:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad [2.1]$$

La ecuación [2.1] es válida para pequeñas deformaciones, inferiores al 1%, incluidas dentro del denominado límite elástico o proporcional. Es de destacar que, incluso a estas pequeñas deformaciones, el módulo de Young aumenta al hacerlo la velocidad de deformación, hecho que indica que E no está únicamente determinado por la energía elástica de la deformación de ángulos, longitudes de enlace y distancias intermoleculares, sino que también implica desplazamientos dependientes del tiempo de átomos y pequeños grupos de átomos⁷. Dada la dependencia del módulo de Young con la velocidad de deformación, para propósitos prácticos este valor se obtiene con velocidades de deformación bajas, utilizadas normalmente en los instrumentos de ensayo del laboratorio.

La resistencia a la tracción es el esfuerzo máximo que un material puede soportar antes de romper. El efecto de la velocidad de deformación sobre esta propiedad es mucho más acusado que sobre la rigidez.

La tenacidad representa el trabajo requerido para romper un material. Esta propiedad puede definirse de varias formas, una de las cuales es considerarla como el área bajo la curva esfuerzo-deformación¹. De este modo, la tenacidad es una indicación de la energía que puede absorber un material antes de romper.

La mayoría de las curvas esfuerzo-deformación están referidas a esfuerzos nominales o ingenieriles, σ_N , es decir, obtenidos por cociente entre la fuerza aplicada y la sección inicial de la probeta, y no a esfuerzos verdaderos, σ_V , que son los calculados a partir de la sección instantánea de la probeta. La dificultad experimental que supone el conocimiento de la sección en cada instante ha conducido al desarrollo de diversos métodos que proporcionan las curvas esfuerzo-deformación verdaderas⁸⁻¹³. Pero para la mayoría de los propósitos prácticos es satisfactorio y suficiente el conocimiento de las curvas esfuerzo-deformación nominales.

Los polímeros manifiestan diversos comportamientos esfuerzo-deformación cuando varían la temperatura o la velocidad de deformación, debido a su naturaleza viscoelástica. La Fig. 2.1 muestra los distintos comportamientos en función de la temperatura, a una velocidad de deformación constante. A temperaturas bajas el esfuerzo aumenta linealmente al aumentar la deformación hasta el punto de rotura, que ocurre a bajas deformaciones ($\sim 10\%$), donde el polímero rompe de una manera frágil (curva 1). Al elevar la temperatura (curva 2) se observa un punto de fluencia y el esfuerzo cae antes de la rotura, a veces con aparición de un estrechamiento o cuello; éste es un comportamiento de rotura dúctil, aunque todavía se alcanzan deformaciones pequeñas (20-30%). A temperaturas más altas (curva 3), siempre que se verifiquen ciertas condiciones, tiene lugar la propagación del cuello, dando lugar al proceso de estirado en frío y el endurecimiento por deformación. En este caso las extensiones son generalmente grandes, hasta 1000%. A temperaturas aún más elevadas (curvas 4 y 5), se observa una deformación progresivamente homogénea, de modo que el polímero se comporta como un elastómero y el esfuerzo aumenta de forma sigmoideal con la deformación hasta el punto de rotura, alcanzándose en éste deformaciones muy altas ($> 1000\%$). Este comportamiento tiene lugar por encima de la temperatura de transición vítrea en los polímeros amorfos y los esfuerzos desarrollados son muy bajos. Finalmente, a temperaturas superiores en las que el polímero es extremadamente blando, el valor de la

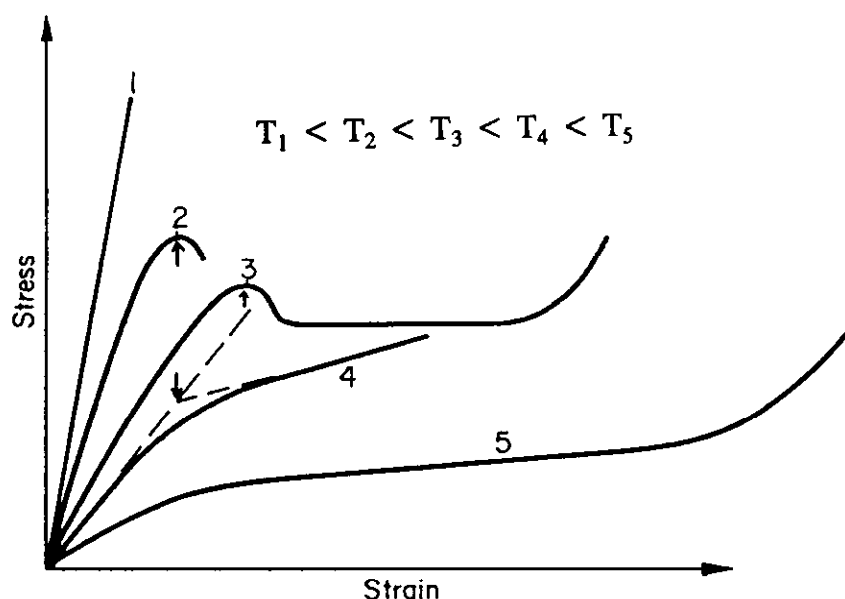


Fig. 2.1 Curvas esfuerzo-deformación de materiales polímeros a diferentes temperaturas: Comportamientos frágil (curva 1), dúctil (curvas 2 y 3) y elastómero (curva 5). Definiciones del punto de fluencia (marcados con flechas): esfuerzo máximo (curvas 2 y 3) y método de las tangentes (curva 4).

deformación a rotura puede, de nuevo, disminuir¹⁴.

Así pues, las propiedades esfuerzo-deformación muestran cambios importantes en la zona de temperaturas próximas a la transición vítrea. Por ello, la T_g debe ser considerada la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en los polímeros amorfos. En los semicristalinos, el grado de cristalinidad y la morfología cristalina tienen también efectos pronunciados sobre su comportamiento mecánico, y puesto que ambos factores pueden variar ampliamente, también lo harán las propiedades mecánicas. En concreto, los ensayos esfuerzo-deformación resultan afectados por la cristalinidad.

Uno de los procesos de deformación en fase sólida más empleado es el estirado en frío, durante el cual se produce una orientación molecular uniaxial, beneficiosa a veces para el producto acabado, puesto que conduce a un aumento de la tenacidad y de la resistencia a la tracción respecto del material original no orientado. El comportamiento característico de estrechamiento y estirado en frío se muestra en la curva 3 de la Fig. 2.1. En los estadios

iniciales, la deformación de la muestra tiene lugar de modo homogéneo y la curva convencional esfuerzo-deformación manifiesta un incremento regular del esfuerzo al aumentar la deformación. En el máximo de la curva, la sección transversal de la muestra se reduce, es decir, se forma un cuello de tal modo que un aumento posterior del alargamiento conduce a una caída en el esfuerzo. La continuación de la deformación se debe a la propagación del cuello a lo largo de la muestra. En estos casos la deformación plástica se concentra, entera o principalmente, en una pequeña región de la muestra, dependiendo la naturaleza de esta deformación de la geometría de la muestra y de la naturaleza de los esfuerzos aplicados.

El origen de la caída del esfuerzo nominal en la curva esfuerzo-deformación ha sido tema de controversia, pues a veces se ha atribuido a un calentamiento adiabático y otras a una reducción geométrica de la sección transversal al formarse el cuello⁵. Esta caída puede observarse incluso en el esfuerzo verdadero, aunque en un principio no se reconocía esta posibilidad y se consideraba que aquél aumentaba siempre, aunque de forma menos regular, al aumentar la deformación¹⁵.

La generación de calor durante los procesos de estirado es conocida desde hace tiempo¹⁶. Este calentamiento hizo sugerir que el aumento local de la temperatura causaba la formación del cuello y su propagación, como consecuencia de un reblandecimiento por deformación, reflejado en la consiguiente caída del esfuerzo^{15,17,18}. La estabilidad del proceso de estirado se atribuyó a la del proceso adiabático de transferencia de calor a través del cuello durante la extensión. El aumento de temperatura no es cuestionable ya que se ha comprobado mediante medidas directas de la temperatura usando termopares^{18,19}, cristales orgánicos coloreados (con puntos de fusión en el intervalo de temperatura de interés¹⁹), sensores fluorescentes²⁰, estudios calorimétricos^{21,22} y, más recientemente, cámaras infrarrojas²³. El calentamiento observado a bajas velocidades de deformación²⁰ fue de unos 10°C. Posteriormente se demostró que la formación de cuello puede tener lugar bajo condiciones cuasi-estáticas si la velocidad de deformación es suficientemente baja^{24,25}.

La explicación del calentamiento adiabático se estableció, al menos en parte, porque no se consideró el proceso de flujo independientemente del de estirado. Un análisis del poli(tereftalato de etileno) estirado en frío²⁵⁻²⁷ mostró que el proceso de estirado está afectado

por la generación adiabática de calor a velocidades de deformación superiores a 0.1 min^{-1} , pero no así el proceso de flujo. Si la deformación se realiza a baja velocidad el calor generado se difunde lejos del cuello, hacia la zona no estirada de la muestra, lo suficientemente rápido como para evitar el incremento de la temperatura, aunque provoca la disminución del esfuerzo de flujo y de la fuerza necesaria para propagar el cuello. En estas condiciones de baja velocidad de estirado la caída del esfuerzo en la curva esfuerzo-deformación se justifica mediante consideraciones geométricas²⁵, al no compensarse la disminución de la sección transversal con un grado adecuado de endurecimiento por deformación. Este último efecto proviene generalmente de la orientación molecular, la cual incrementa el módulo y la resistencia a la tracción. Sin embargo, el endurecimiento de polímeros semicristalinos puede proceder parcialmente de la recristalización inducida por deformación⁵.

Aunque el aumento de la velocidad de estirado produce un incremento del módulo de Young, para velocidades elevadas (generalmente superiores a 10 cm min^{-1}) el módulo disminuye en lugar de aumentar. Esta disminución se suele atribuir al calentamiento adiabático comentado anteriormente, que se considera significativo incluso para velocidades de estirado relativamente bajas, de 1 cm min^{-1} . Otros autores²⁸, sin embargo, consideran que la disminución del módulo de Young y del esfuerzo en el punto de flujo a velocidades de estirado elevadas no tienen como único motivo el calentamiento local de la zona del cuello. Estos autores estudiaron el estirado de polipropileno a velocidades comprendidas entre 0.5 y 100 cm min^{-1} y compararon los resultados del estirado habitual (mordazas al aire) con los obtenidos cuando las mordazas estaban sumergidas en una corriente de agua, que aumentaba 70 veces el coeficiente de transferencia de calor y por tanto evitaba el calentamiento local en el cuello de la probeta. En ambos casos, los resultados para el módulo de Young y el esfuerzo en el punto de flujo fueron similares, aun para la mayor velocidad de estirado (100 cm min^{-1}). Sin embargo, el esfuerzo de deformación, definido como el necesario para transmitir el cuello formado y mantener la deformación (zona de esfuerzo aproximadamente constante en la curva esfuerzo-deformación), sí era diferente para los dos procesos de estirado, ya que mientras para las mordazas al aire presentaba un pequeño máximo para 1 cm min^{-1} de velocidad de estirado y luego aumentaba ligeramente a partir de un mínimo a 10 cm min^{-1} , en el caso de las mordazas sumergidas en corriente de agua el aumento de

esfuerzo de deformación era constante. Liu y Harrison²⁸ explican estos resultados manteniendo que en el caso del polipropileno y para velocidades de estirado inferiores a 10 cm min^{-1} el estadio inicial de formación del cuello es prácticamente un proceso isoterma y ocurre por deslizamiento entre cadenas, mientras que para velocidades superiores a 10 cm min^{-1} el cuello se forma a través de la propagación de microvacíos e imperfecciones de la probeta, por lo cual los valores del módulo de Young y del esfuerzo en el punto de flujo disminuyen, en lugar de aumentar, para estirados realizados a velocidades superiores a dicha velocidad crítica. Estos resultados confirmaban otras investigaciones previas, como la constancia de temperatura durante el proceso de formación de cuello, encontrada mediante el uso de radiación infrarroja²⁹, o la disminución del módulo de Young y del esfuerzo en el punto de flujo para velocidades de estirado superiores a 5 cm min^{-1} , en los casos del poli(tereftalato de etileno) y del polietileno de alta densidad²⁸, resultados que hacen sostener a estos autores la existencia de una velocidad de deformación crítica, diferente para cada polímero, a partir de la cual disminuyen el módulo y el esfuerzo de flujo.

El punto de la curva en que se mide el esfuerzo en el punto de flujo es otro aspecto conflictivo de los diagramas esfuerzo-deformación. Una definición sencilla es considerarlo como el esfuerzo mínimo para el que se produce una deformación permanente⁵. Se puede presentar como un máximo bien definido (Curvas 2 y 3, Fig. 2.1), en cuyo caso se puede considerar como el esfuerzo máximo observado³⁰, o bien puede ser una región de curvatura pronunciada que se aproxima a pendiente cero (tangente horizontal) en la curva esfuerzo-deformación (Curva 4, Fig. 2.1), requiriéndose una extrapolación para calcularlo³⁰.

En polímeros, a diferencia de lo que ocurre en muchos metales, sólo se había observado un único máximo en la curva esfuerzo-deformación y en él se combinaban el efecto de los cambios geométricos y la caída del esfuerzo^{31,32}. Pero resultados experimentales posteriores han mostrado la existencia en el polietileno de dos puntos de flujo³³⁻³⁵. El fenómeno del doble punto de flujo sugiere dos procesos actuando paralelamente³⁵. El primero de ellos (a bajas deformaciones), parece estar asociado a un reblandecimiento por deformación intrínseco, es parcial o totalmente recuperable y está favorecido a bajas temperaturas y altas velocidades de estirado. El segundo se origina como consecuencia de la formación del cuello, es irrecuperable y se halla favorecido a elevadas temperaturas y

pequeñas velocidades de deformación.

A nivel molecular existen diversas teorías sobre el comportamiento de flujo y estirado en frío. No obstante, este comportamiento puede tener lugar por varios mecanismos posibles, y la importancia relativa de los diferentes mecanismos debe variar de un polímero a otro. Así, el flujo y el estirado en frío de los polímeros consiste en una combinación compleja de fractura de cadena, formación de fisuras y agrietamiento, junto con orientación molecular y deslizamiento de cadenas³⁶. La formación de microvacíos y de fisuras predomina en la mayor parte de los polímeros frágiles, mientras que el deslizamiento de cadena y los efectos fibrilares de orientación dominan el comportamiento de los polímeros dúctiles.

El estirado en frío se da tanto en polímeros amorfos como cristalinos. En los primeros, este proceso tiene lugar a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea pero, en los semicristalinos se puede producir tanto por debajo como por encima de la T_g . El estirado cambia la morfología cristalina de estructura esferulítica de cadenas plegadas por una morfología fibrilar de cadenas más extendidas, en la cual las cadenas de los cristalitos están altamente orientadas en la dirección de estirado, como se detallará ampliamente en el Capítulo 4.

2.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A partir de diferentes películas de los diversos materiales se obtuvieron probetas mediante un troquel normalizado de 1.9 mm de ancho y 1.5 cm de longitud entre mordazas. Posteriormente, estas probetas se estiraron uniaxialmente en un Dinamómetro Universal Instron con cámara termostática acoplada, que permite realizar el estirado en condiciones isotermas a diferentes temperaturas. Los procesos de deformación uniaxial se llevaron a cabo a tres temperaturas: 23°C, 40°C y 80°C, a dos velocidades de estirado, 0.5 y 10 cm min⁻¹, y en cada caso se realizaron varios ensayos promediando los resultados (con una dispersión de resultados siempre inferior al 10%, excepto a 23°C y 10 cm min⁻¹).

Los dinamómetros permiten realizar el estirado de polímeros en estado sólido a escala de laboratorio, de tal modo que deforman la muestra a una velocidad de estirado, V_e , constante elegida y registran la fuerza necesaria para mantener la deformación. En esta Memoria, nos referiremos siempre a esfuerzos nominales, σ_N , que son el cociente entre la fuerza medida por el transductor y la sección inicial de la probeta. En todos los ensayos las muestras se colocaron a una distancia inicial entre mordazas de 1.5 cm, para que los diversos resultados fueran comparables, puesto que es la velocidad de deformación y no la de estirado la que controla el proceso de estirado uniaxial³⁶. Así, la velocidad de estirado, V_e (llamada también velocidad del carro), viene dada por la siguiente expresión:

$$V_e = \frac{\Delta L}{t} \quad [2.2]$$

donde $\Delta L = L - L_0$, siendo L y L_0 las longitudes final e inicial de la probeta, respectivamente, mientras que la velocidad de deformación, $\dot{\epsilon}$, es el cociente entre la velocidad de estirado y la longitud inicial de la probeta.

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta t} = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta t} = \frac{V_e}{L_0} \quad [2.3]$$

Si la longitud inicial de la probeta variase, la velocidad de deformación dependería de la de estirado y los resultados no serían comparables. Como en nuestros ensayos la longitud inicial entre las mordazas es siempre la misma, utilizaremos indistintamente velocidad de estirado y velocidad de deformación.

En las curvas esfuerzo-deformación el alargamiento puede darse en porcentaje, % ϵ , o bien en función de la relación de estirado, λ , cociente entre las longitudes final e inicial de la probeta. La relación entre estos dos parámetros es:

$$\epsilon(\%) = 100 (\lambda - 1) \quad [2.4]$$

En todos los casos del presente trabajo se han representado esfuerzos nominales y % de alargamiento, aunque para las Tablas y discusión se utilizan también relaciones de estirado. Estas se calculan mediante la medida en la probeta estirada de la distancia entre señales inicialmente equidistantes (2 mm) en la probeta sin estirar.

2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4.1 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS HOMOPOLÍMEROS

A partir de las curvas esfuerzo-deformación (σ - ϵ) se han determinado los valores del módulo de Young, E , de los esfuerzos en el punto de flujo, σ_Y , y a rotura, σ_{rot} , de la deformación en el punto de fluencia, λ_Y , y de la relación de estirado máxima a rotura, λ_f . Los resultados se recogen en las diferentes Tablas y Figuras, siendo los datos numéricos valores medios de los distintos ensayos realizados, mientras que las gráficas σ - ϵ corresponden a muestras concretas. En todas las muestras la discusión de los resultados se realizará en párrafos separados para cada temperatura de estirado, seguidos de comentarios sobre el efecto en las propiedades mecánicas de alguna otra de las variables (composición, velocidad de deformación, tratamiento térmico) cuando sea relevante o no se haya discutido suficientemente en los apartados correspondientes a cada temperatura.

Los homopolímeros PE y PVAL tienen un comportamiento mecánico totalmente diferente en el intervalo de temperaturas analizado: el primero de ellos es altamente frágil y rígido mientras que el PE es un polímero dúctil y tenaz. debido a que en el caso del PE nos hallamos siempre por encima de la T_g mientras que para el PVAL a 23°C estamos por debajo de la T_g y a 80°C en torno a ella, y, como se ha comentado anteriormente, la temperatura de transición vítrea es la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas. Por otra parte, ambos polímeros son cristalinos y el efecto de las entidades cristalinas es también diferente en cada uno de ellos. En el PVAL, a temperaturas inferiores a la T_g , los cristalitos no orientados proporcionan al polímero una fragilidad añadida y una baja resistencia a la tracción¹. Dicha fragilidad proviene tanto de las tensiones impuestas a la fase amorfa por los cristalitos como de la presencia de microvacíos originados durante el proceso de cristalización, o de la concentración de esfuerzos producida por los cristalitos. En cambio en el PE la fase cristalina, al hallarnos a temperaturas superiores a su T_g , actúa como un entrecruzante físico. En ambos, un incremento de la cristalinidad trae consigo un aumento en el módulo y en el esfuerzo en el punto de fluencia, además de un descenso de las elongaciones en los puntos de fluencia y rotura¹.

PVAL-Q a 23°C, presenta una pequeñísima elongación de las probetas previa a la rotura, la cual sucede antes de alcanzarse el punto de fluencia, y a partir de PVAL-S a dicha temperatura, es imposible obtener probetas a partir de las películas. Por otra parte, la elevada rigidez exhibida por el PVAL es consecuencia de las fuertes interacciones intra e intermoleculares, originadas por la formación de enlaces de hidrógeno a través de los grupos hidroxilo, presentando por ello un elevado módulo de Young, a $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$ (a 10 cm min^{-1} se ha sobrepasado la velocidad de deformación crítica, expuesta en la introducción teórica, y el valor del módulo es mucho menor que a 0.5 cm min^{-1}) (Tabla 2.1).

El efecto de la velocidad de estirado en el PVAL-Q afecta a los valores de los módulos, del punto de fluencia y al desarrollo de la deformación. *A priori*, sobre las bases del principio de superposición tiempo-temperatura (aunque la ecuación de WLF no puede usarse para describir la relación tiempo-temperatura por debajo la T_g sino que el comportamiento está más próximo a la de Arrhenius) se espera que el módulo, el punto de fluencia y el esfuerzo final aumenten, y la elongación a rotura disminuya, a medida que la velocidad de estirado es mayor. Los módulos a ambas temperaturas no verifican la tendencia genérica, siendo a 23°C muy diferentes entre sí, y a 80°C el valor del módulo a 0.5 cm min^{-1} es ligeramente superior al calculado a 10 cm min^{-1} , lo que apunta de nuevo a la existencia de una velocidad de deformación crítica, como se comentó anteriormente y se discutirá al tratar los resultados correspondientes a los copolímeros.

Por otra parte, como muestra la Fig. 2.2, la deformación a 80°C y 10 cm min^{-1} transcurre a través de cuello con la subsiguiente propagación de éste a lo largo de la probeta y un último estadio de endurecimiento por deformación. Por ello, presenta un punto de fluencia bien definido, a diferencia de lo que sucede a 0.5 cm min^{-1} donde la deformación es homogénea y no existe un punto de fluencia claro. A esta velocidad también puede observarse el aumento regular del esfuerzo a medida que la deformación es mayor, como consecuencia del endurecimiento por deformación. Las elongaciones a rotura para ambas velocidades son similares.

Tabla 2.1

Propiedades mecánicas en tracción de los homopolímeros

Muestra	T _e (°C)	V _e (cm min ⁻¹)	E (MPa)	σ _Y (MPa)	λ _Y	σ _{Rot} (MPa)	λ ^{max}	
PVAL-Q	23	0.5	5525	_a	_a	110	1.01	
		10	930	_a	_a	20	1.10	
	80	0.5	450	_b	_b	23	2.83	
		10	430	34	1.10	34	3.07	
PE-Q	23	0.5	85	6	1.15	12	7.54	
				8	1.65			
	80	10	130	9	1.17	17	8.47	
				9	1.58			
	PE-S	23	0.5	125	_b	_b	10	5.39
					4	1.61		
80		10	180	3.5	1.33	5	3.65	
				4	1.61			
PE-S	23	0.5	125	9	1.14	10	5.39	
				8	1.56			
	80	10	180	11	1.14	13	7.49	
10				1.33				
PE-S	23	0.5	125	-	-	5	3.65	
				4	1.83			
	80	10	21	2.7	1.33	4	5.63	
3.3				1.69				

^a No alcanza el punto de fluencia

^b Estirado homogéneo

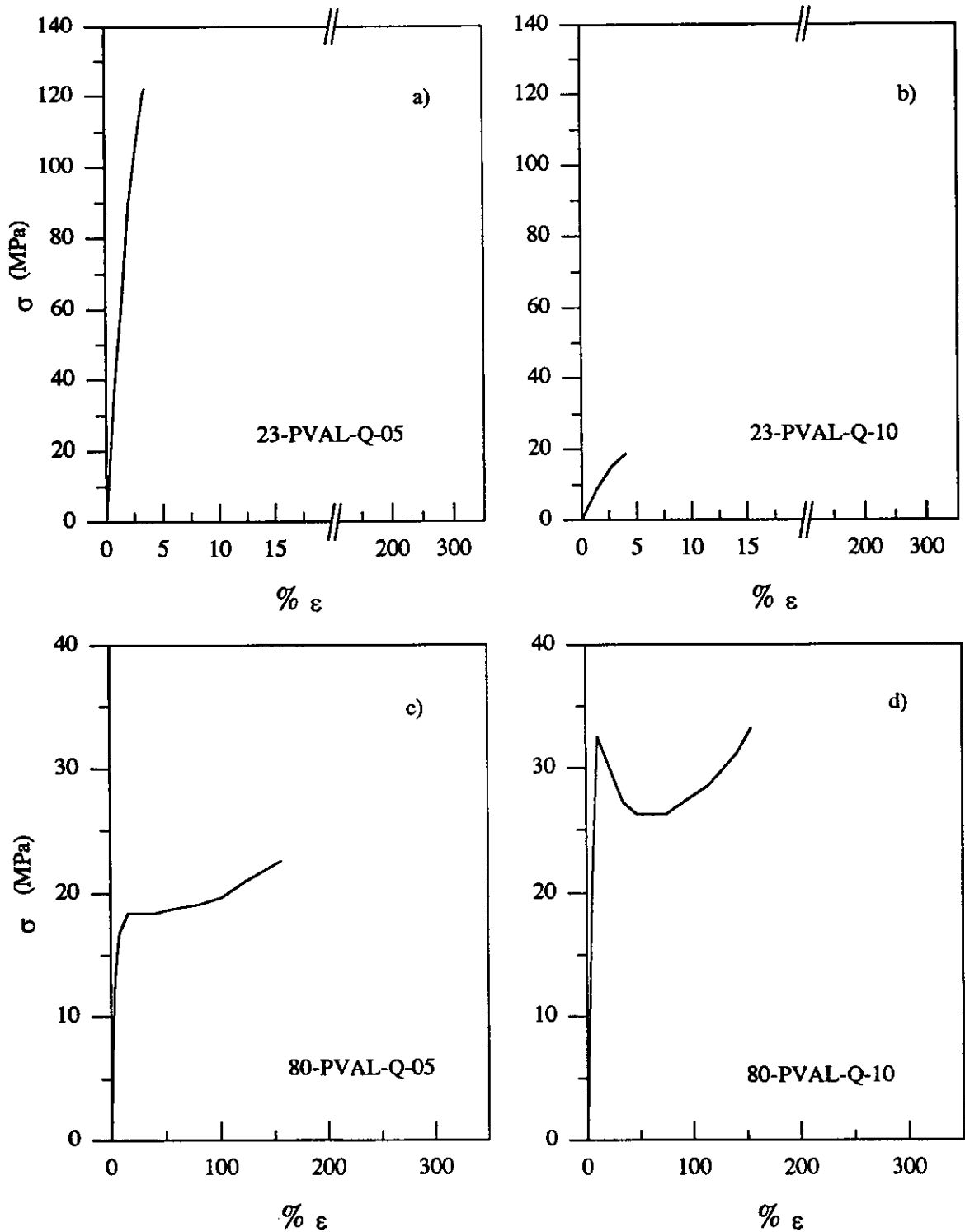


Fig. 2.2 Curvas esfuerzo-deformación de PVAL-Q a diferentes temperaturas y velocidades: a) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; b) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$; c) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; d) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$.

Recientemente se ha reconocido en el PE la existencia de dos puntos de fluencia, lo cual evidencia que el flujo implica dos procesos de velocidad activados térmicamente operando cooperativamente, los cuales tienen diferentes parámetros de activación respecto a la temperatura y la velocidad de deformación³⁴.

En la Figura 2.3. se visualizan los resultados descritos en la Tabla 2.1 para el PE, a 23 y 80°C, a ambas velocidades de estirado y para los dos tratamientos térmicos impuestos al PE, Q y S. En las muestras Q y S a 23°C y 10 cm min⁻¹ se observan los dos puntos de fluencia. Para el tratamiento S el originado a menor elongación es más intenso, mientras que en las muestras Q ambos son similares en intensidad. El primer punto de fluencia se asocia a un reblandecimiento por deformación, independiente de la formación del cuello, y el segundo se asocia precisamente a la formación de dicho cuello³⁵. La disminución de la velocidad a 0.5 cm min⁻¹ favorece, en ambas historias térmicas, el segundo punto de fluencia en detrimento del primero, hecho observable en dicha figura. En el proceso de estirado a esta temperatura (23°C), para ambas velocidades y ambos tratamientos, se puede observar a partir del último cuello el endurecimiento provocado por la propia deformación (Fig. 2.3a y 2.3b). Los módulos de Young (Tabla 2.1) son más elevados para la velocidad de 10 cm min⁻¹, a igualdad de tratamiento y temperatura, como cabía esperar; son también superiores los valores hallados en muestras con la historia térmica S respecto de los de la Q, a la misma velocidad y temperatura. Aunque los valores de cristalinidad sean semejantes para ambas muestras, este resultado se explica porque el enfriamiento lento desde el fundido permite la formación de unos cristalitas más grandes y perfectos, y esta característica tiene mayor influencia que la cristalinidad sobre el módulo de Young^{34,35}. Los esfuerzos en los puntos de fluencia son también superiores a la mayor velocidad de estirado; asimismo aumentan para las muestras S, mientras que las elongaciones en este punto y en el de rotura son sensiblemente menores para dichas muestras a 23°C. En general, el comportamiento mecánico del LDPE a 23°C es similar al de iguales características estudiadas por otros autores³³.

A la temperatura de 80°C el segundo punto de fluencia es el que predomina, hecho que ratifica las observaciones hechas con anterioridad^{34,35}, en las que se apuntaba que éste punto de fluencia está favorecido con el aumento de temperatura y la disminución de la

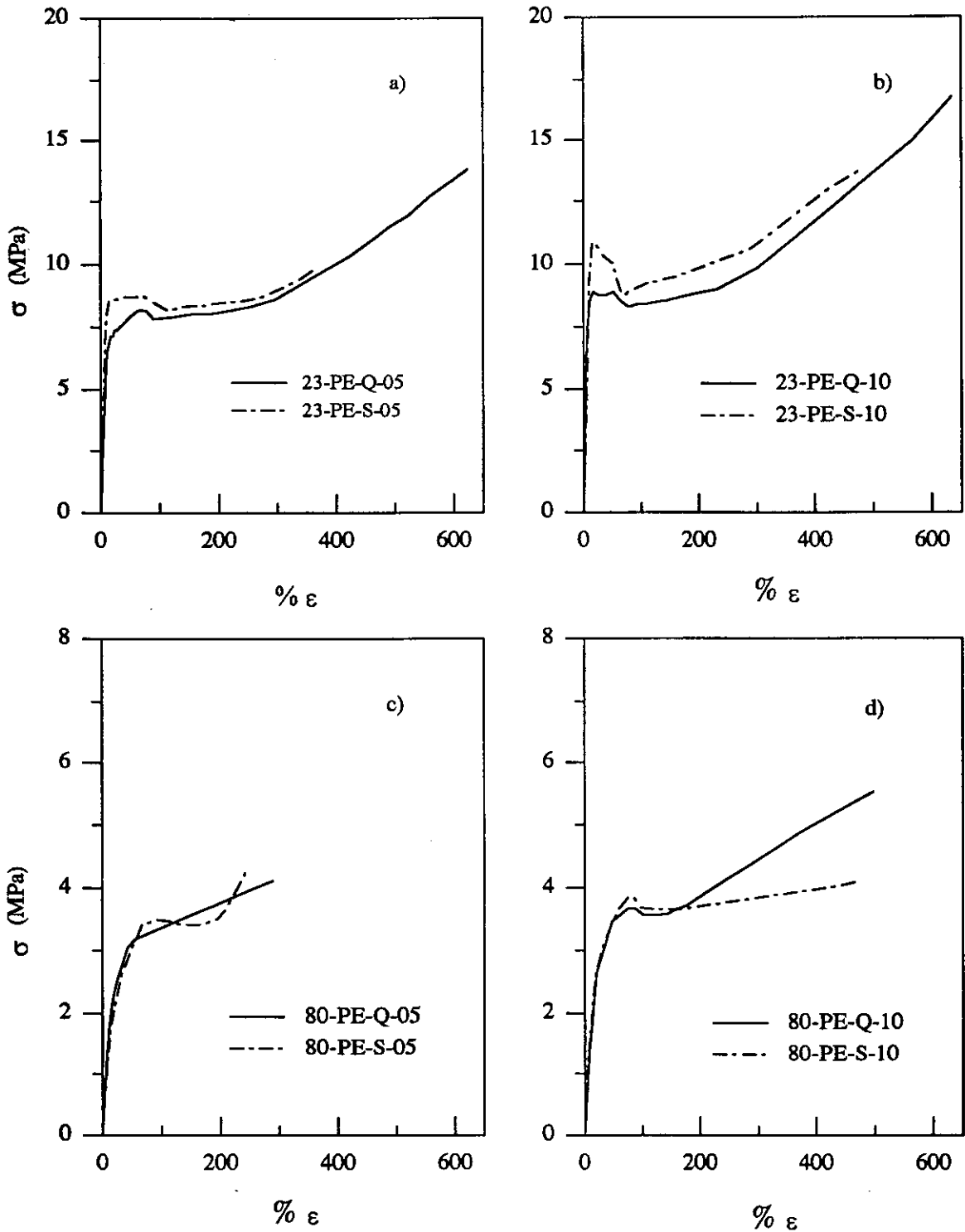


Fig. 2.3 Curvas esfuerzo-deformación de PE para las dos historias térmicas a diferentes temperaturas y velocidades: a) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; b) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$; c) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; d) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$.

velocidad. El proceso de deformación, para las dos velocidades e historias térmicas, transcurre a través de un estado intermedio entre el estirado en frío y la deformación homogénea, aproximándose a éste último la muestra Q estirada a 0.5 cm min^{-1} ; además se observa en el último estadio del proceso de estirado el endurecimiento provocado por la deformación. Al igual que sucede a 23°C , a 10 cm min^{-1} los módulos y los esfuerzos en el segundo punto de fluencia son superiores a los encontrados a 0.5 cm min^{-1} ; y para la misma velocidad, las muestras con tratamiento Q exhiben unos módulos y esfuerzos en el punto de fluencia principal menores y unas elongaciones en los puntos de fluencia y rotura mayores.

La comparación entre los resultados de las muestras a las dos temperaturas, 23 y 80°C , pone de manifiesto el descenso del módulo de Young, la desaparición del primer punto de fluencia, y las disminuciones del esfuerzo en el segundo punto de fluencia y de la elongación a rotura, al aumentar la temperatura. Además, el cuello formado es menos pronunciado, siendo casi homogéneo el estirado, al incrementarse la temperatura.

2.4.2 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS COPOLÍMEROS TOTALMENTE HIDROLIZADOS

El comportamiento mecánico de los copolímeros, *a priori* debe ser más parecido al del PVAL que al del PE, dado que el componente mayoritario es el alcohol vinílico. A continuación se exponen los resultados que se han obtenido con probetas cortadas a partir de películas fundidas en el mismo día, con objeto de minimizar el efecto de la absorción de agua.

2.4.2.1 Copolímero VAE-1

El copolímero VAE-1 es frágil y rígido a 23°C, al igual que el PVAL. La fragilidad es más acusada a la velocidad de 10 cm min⁻¹, para la que no se alcanza el punto de fluencia pues la rotura es casi instantánea. A 0.5 cm min⁻¹, VAE-1-Q estira a través de cuello, mostrando un valor elevado del esfuerzo en el punto de fluencia, aunque algo menor que el del PVAL, como era de esperar (Tabla 2.2 y Fig. 2.4a). El alto módulo pone de manifiesto la rigidez del copolímero, aunque ésta se ha reducido significativamente con respecto al PVAL-Q (ver Tabla 2.1). Dada la fragilidad del copolímero a esta temperatura, la elongación a rotura es muy pequeña, no propagándose el cuello para la muestra Q y rompiendo en el punto de fluencia la S (Fig. 2.4a). El módulo de Young para VAE-1-S es superior al de VAE-1-Q, como era de esperar por el tratamiento impuesto a la muestra.

A 40°C y 10 cm min⁻¹ la fragilidad de la muestra VAE-1-S continúa siendo alta mientras que VAE-1-Q estira a través de cuello. El módulo de Young a la velocidad de 0.5 cm min⁻¹ tiene un valor inferior al hallado a 23°C (Tabla 2.2 y Fig. 2.4b), pero todavía elevado, debido a que aún nos encontramos por debajo de la T_g del copolímero. Esta disminución es común a ambas historias térmicas (Tabla 2.2) mostrando las muestras S un valor mayor. A la vez, se produce un descenso significativo de los esfuerzos en el punto de fluencia. Existe una gran diferencia entre VAE-1-Q y VAE-1-S dada la extrema fragilidad de este último, que rompe una vez alcanzado su punto de fluencia, exhibiendo consecuentemente unas elongaciones a rotura muy bajas - algo mayores que las de 23°C-. En cambio, VAE-1-Q estira a través de cuello y su mayor flexibilidad le permite la propagación del cuello a esta temperatura hasta una elongación muy superior a la que presenta a 23°C.

Tabla 2.2

Propiedades mecánicas en tracción de VAE-1

Muestra	T _e (°C)	V _e (cm min ⁻¹)	E (MPa)	σ _Y (MPa)	λ _Y	σ _{Rot} (MPa)	λ ^{max}
VAE-1-Q	23	0.5	2220	72	1.07	22	1.35
		10	750	_a	_a	25	1.28
	40	0.5	1820	48	1.08	46	3.22
		10	380	50	1.15	42	4.13
	80	0.5	320	18	1.15	27	6.37
		10	210	18	1.14	29	7.34
VAE-1-S	23	0.5	2520	72	1.06	72	1.07
		10	540	_a	_a	20	1.15
	40	0.5	1940	50	1.08	50	1.19
		10	325	_a	_a	52	1.31
	80	0.5	360	21	1.15	16	1.94
		10	280	24	1.13	16	2.54

^a No alcanza el punto de fluencia

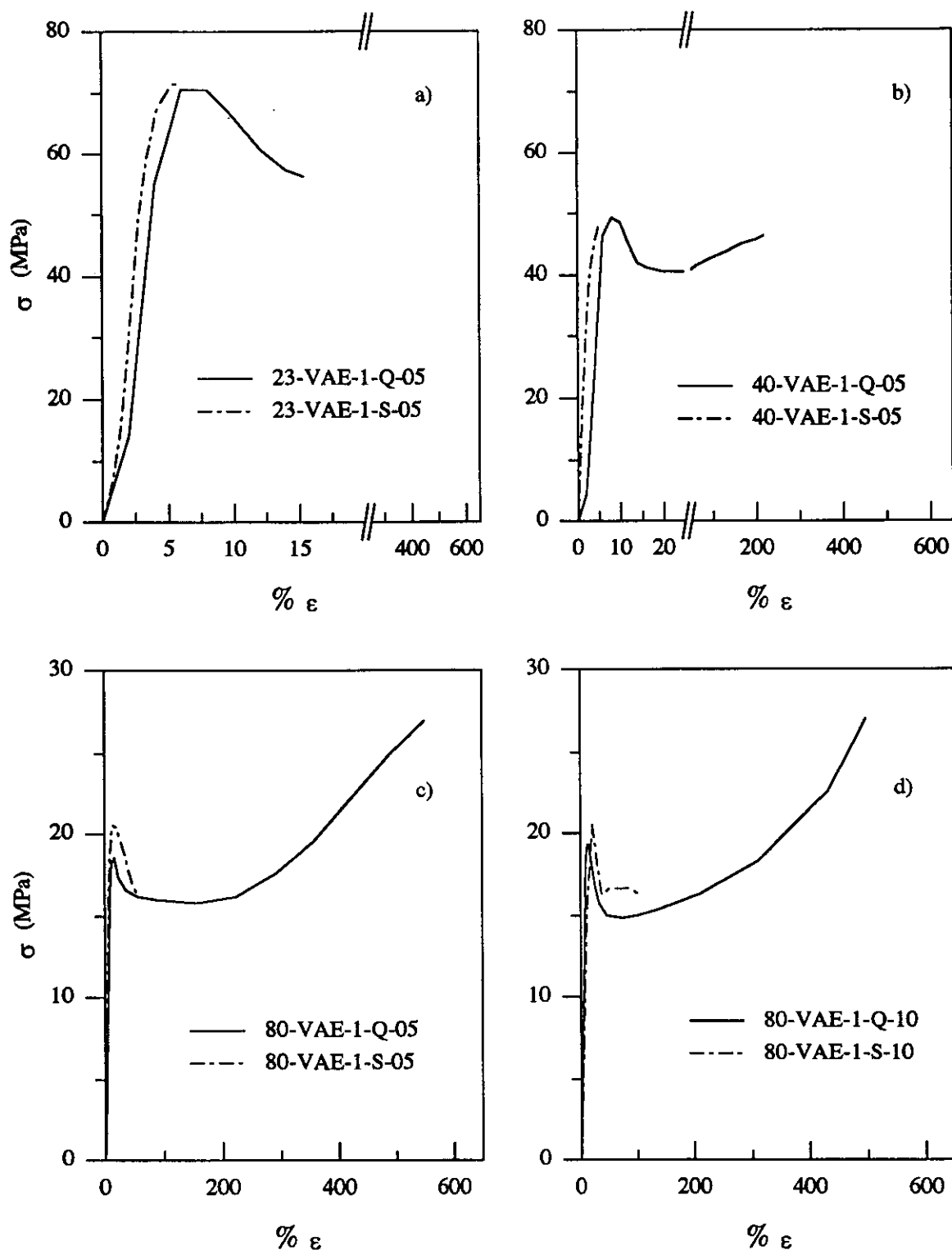


Fig. 2.4 Curvas esfuerzo-deformación de VAE-1 para las dos historias térmicas a diferentes temperaturas y velocidades: a) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; b) $T_e = 40^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; c) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; d) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$

A 80°C las elongaciones a rotura del VAE-1-S son muy inferiores a las del VAE-1-Q, y no muy altas en sí mismas, a pesar de hallarnos por encima de la T_g del copolímero. A las dos velocidades, VAE-1-Q presenta una deformación típica de estirado en frío, con un punto de fluencia bien definido, la propagación del cuello a lo largo de la probeta y el proceso de endurecimiento por deformación. Por su parte, VAE-1-S también alcanza el punto de fluencia, pero incluso a esta temperatura continúa mostrando una elevada fragilidad y rompe antes de que el cuello se haya transmitido a lo largo de la probeta, presentando ésta un aspecto blanquecino originado posiblemente por la formación de microvacíos. Los módulos de Young son inferiores a los hallados a 23 y 40°C en ambas muestras, siendo superiores para VAE-1-S. Los esfuerzos en el punto de fluencia son superiores para VAE-1-S (Figs. 2.4c y 2.4d), consecuencia ambos, módulo y σ_Y , de la mayor cristalinidad y tamaño de los cristalitos (Capítulo 1) de VAE-1-S. El módulo de Young a 0.5 cm min⁻¹ es superior al de 10 cm min⁻¹ (ver Tabla 2.2), a las tres temperaturas analizadas, de forma que de nuevo se manifiesta la circunstancia anómala que se comentó ya para el PVAL-Q, es decir, la inversión en el aumento habitual de los valores del módulo de Young al hacerlo la velocidad de estirado, hecho que nos indica que el proceso de estirado del copolímero VAE-1 se asemeja más al del PVAL (ya que el alcohol vínlico es su componente mayoritario) que al del PE. Por otra parte, el esfuerzo en el punto de fluencia - como puede observarse en las Figs. 2.4c y 2.4d - es menor para la historia térmica Q y, en contraposición, su elongación a rotura es muy superior, por lo que se produce un endurecimiento por deformación mayor y consiguientemente un mayor esfuerzo en el punto de rotura.

La disminución del módulo de Young al aumentar la velocidad de estirado, fenómeno que también se presentaba en el caso del poli(alcohol vínlico), nos llevó a realizar una serie completa de estirados en probetas de VAE-1 empleando otras velocidades intermedias. Los resultados se recogen en la Tabla 2.3, en la que puede apreciarse que, de acuerdo con los resultados de Liu y Harrison²⁸ en otros polímeros semicristalinos, también los copolímeros de alcohol vínlico y etileno presentan una disminución del módulo y del esfuerzo en el punto de flujo al aumentar la velocidad de estirado, la cual tiene lugar con posterioridad a una velocidad de deformación crítica, en este caso entre 2 y a 5 cm min⁻¹. Para velocidades inferiores a ésta, el comportamiento es el habitual (aumento de E y σ_Y al hacerlo la velocidad de deformación).

Tabla 2.3

Variación del módulo de Young (E) y del esfuerzo en el punto de flujo (σ_Y) para muestras de VAE-1-Q, a diferentes velocidades de estirado

V_e (cm min ⁻¹)	E (MPa)	σ_Y (MPa)
0.5	2250	72
2.0	2680	79
5.0	1365	77
10.0	750	55

El efecto de la temperatura en el proceso de estirado uniaxial se pone de manifiesto discutiendo conjuntamente los resultados para VAE-1-Q y VAE-1-S. Los módulos disminuyen con el aumento de la temperatura, al igual que los esfuerzos en el punto de fluencia; en cambio, las deformaciones a las que se alcanza dicho punto de fluencia son mayores a medida que aumenta la temperatura (y ligeramente inferiores para VAE-1-S). También se observa un aumento de la relación de estirado a rotura con la temperatura, más significativo para VAE-1-Q que para VAE-1-S (copolímero frágil aún a 80°C). A su vez, el incremento de la temperatura hace posible observar el proceso de deformación en frío para VAE-1-Q: a 23°C (Fig. 2.4a) sólo tiene lugar la formación del cuello y tras éste se produce la fractura del material; a 40°C (Fig. 2.4b) se origina el cuello y se observa su propagación, y a 80°C se visualiza (Fig. 2.4c) el cuello, su transmisión a lo largo de la probeta y el endurecimiento por deformación. Esta evolución no se hace patente en VAE-1-S debido a su extrema fragilidad.

2.4.2.2 Copolímero VAE-2

Los resultados para este copolímero se exponen en la Tabla 2.4 y en la Fig. 2.5. En dicha Tabla puede observarse, para 23°C y 10 cm min^{-1} , que las muestras de este copolímero con ambos tratamientos térmicos pueden estirarse uniaxialmente con dos puntos de fluencia y posterior propagación del cuello. El esfuerzo en el punto de fluencia es muy elevado, puesto que nos encontramos a una temperatura inferior a la T_g . En consecuencia, las elongaciones a rotura son moderadas, superiores para VAE-2-Q que para VAE-2-S debido a la mayor cristalinidad de este último. Los módulos de Young a esta temperatura son inferiores a los encontrados a 0.5 cm min^{-1} como sucedía en PVAL-Q y VAE-1. Para VAE-2-S, una vez iniciado el cuello se produce el fenómeno de endurecimiento hasta la rotura de la probeta; en cambio, la mayor flexibilidad de VAE-2-Q permite la propagación del cuello a lo largo de la probeta y finalmente el endurecimiento por deformación. A 0.5 cm min^{-1} la situación, cualitativamente, es semejante (Fig. 2.5a): ambos VAE-2-Q y VAE-2-S estiran con formación de un sólo cuello, presentando unos elevados módulos de Young y esfuerzos en el punto de fluencia, que son ligeramente superiores para las muestras sometidas a un lento enfriamiento desde el fundido. Las elongaciones a rotura son moderadas para ambos, y mayores en las muestras Q.

A 40°C y 10 cm min^{-1} (Fig. 2.5b) se observa una disminución del esfuerzo en el punto de fluencia (Tabla 2.4). La deformación transcurre a través de dos puntos de fluencia, la propagación del cuello y un fuerte endurecimiento por deformación en la última etapa del estirado. Las elongaciones a rotura han aumentado y los valores de los módulos son ligeramente inferiores, respecto a los encontrados a 23°C (Tabla 2.4). A 0.5 cm min^{-1} , los efectos principales del aumento de la temperatura para ambas historias térmicas son la disminución de los módulos de Young y de los esfuerzos en el punto de fluencia, siendo mayores los valores de ambas magnitudes para las probetas con tratamiento térmico S. En VAE-2-Q se produce una corta propagación del cuello después de su formación previa al endurecimiento por deformación. Dicha propagación no tiene lugar en el VAE-2-S, pues el proceso de endurecimiento comienza inmediatamente después de la caída del esfuerzo tras el punto de fluencia.

Tabla 2.4

Propiedades mecánicas en tracción de VAE-2

Muestra	T _e (°C)	V _e (cm min ⁻¹)	E (MPa)	σ _y (MPa)	λ _y	σ _{Rot} (MPa)	λ ^{max}	
VAE-2-Q	23	0.5	1650	75	1.08	65	3.03	
		10	700	74 ^a	1.11 ^a 1.21 ^b	62	4.23	
	40	0.5	1325	45	1.08	62	4.88	
		10	675	58 ^a	1.10 ^a 1.28 ^b	65	4.48	
	80	0.5	260	16	1.16	31	7.55	
		10	225	19	1.15	38	7.70	
	VAE-2-S	23	0.5	2210	76	1.06	62	2.02
			10	735	66 ^a	1.10 ^a 1.17 ^b	70	3.99
		40	0.5	1685	55	1.07	50	3.65
			10	600	52 ^a	1.11 ^a 1.29 ^b	63	5.03
80		0.5	360	24	1.16	20	4.73	
		10	250	27	1.14	29	5.57	

^a Valores del primer punto de fluencia

^b Valor del segundo punto de fluencia

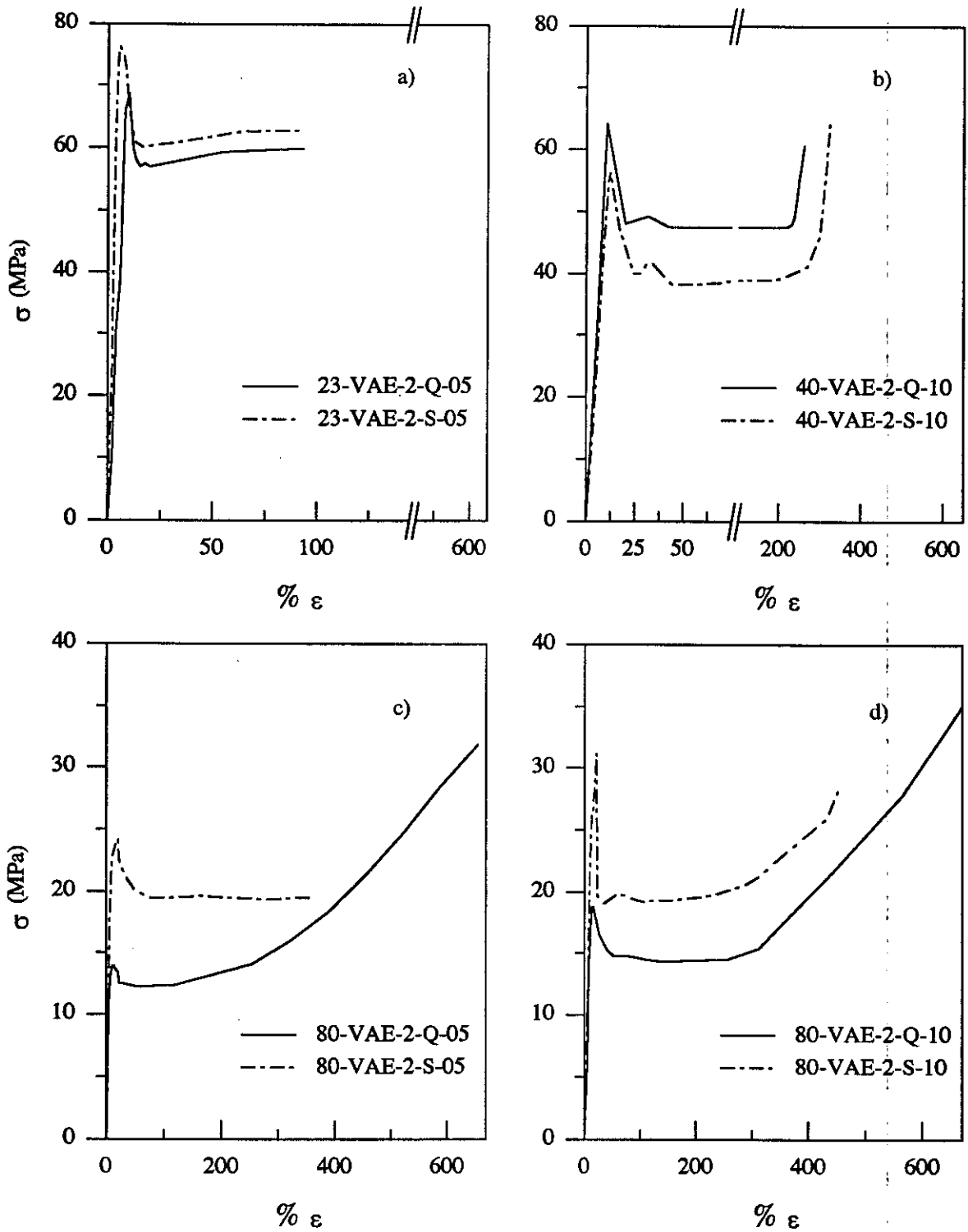


Fig. 2.5 Curvas esfuerzo-deformación de VAE-2 para las dos historias térmicas a diferentes temperaturas y velocidades: a) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; b) $T_e = 40^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$; c) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; d) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$.

A 80°C y 10 cm min^{-1} es de destacar la tenacidad exhibida por VAE-2-Q. Como se visualiza en la Fig. 2.5d, tras el punto de fluencia y la propagación del cuello comienza el endurecimiento por deformación, el cual ocupa más del 50% de la deformación global del material, alcanzándose un elevado esfuerzo en el punto de rotura (Tabla 2.4). Por otra parte, VAE-2-S presenta un punto de fluencia más agudo que VAE-2-Q y el endurecimiento por deformación subsiguiente no es tan significativo. Los esfuerzos en los puntos de fluencia al igual que los módulos de Young, disminuyen para ambos tratamientos, siendo superiores para las muestras S (Tabla 2.4). La elongación en el punto de rotura se incrementa para ambas muestras, VAE-2-Q y VAE-2-S. A 0.5 cm min^{-1} se observan puntos de fluencia menos marcados, y los esfuerzos que conllevan han disminuido ostensiblemente, sobre todo para VAE-2-Q (Fig 2.5c). Esta disminución también atañe al módulo de Young, aunque los valores son superiores a los hallados para las probetas deformadas a 10 cm min^{-1} , como sucedía a 23 y 40°C , y como se evidenció para el PVAL y el VAE-1, por lo que cabe pensar en un calentamiento adiabático por deformación a la velocidad alta. Para el VAE-2-S el proceso de endurecimiento no es tan notable como a la velocidad de 10 cm min^{-1} . Se alcanzan elevadas deformaciones a rotura, ya que a esta temperatura el polímero ha perdido gran parte de su rigidez y fragilidad.

La Fig. 2.5b y la Tabla 2.4 dejan constancia de que a 23 y 40°C el copolímero VAE-2 presenta, tras el punto de fluencia, un segundo punto de pequeña intensidad. La relación de estirado a la que aparece éste se señala en la Tabla 2.3, observándose un aumento de dicha relación de estirado con la temperatura. La existencia del segundo máximo puede explicarse por el mayor contenido en etileno de VAE-2 respecto de VAE-1, ya que el PE homopolímero presentaba doble punto de fluencia.

2.4.2.3 Copolímero VAE-3

La Tabla 2.5 y la Figura 2.6 recogen los diferentes resultados hallados para este copolímero. Se observa que a 23°C y 10 cm min⁻¹ VAE-3-Q muestra ya un proceso de estirado en frío típico: punto de fluencia, formación de cuello, propagación de éste y un intenso proceso de endurecimiento por deformación. La elongación a rotura alcanza unos valores considerables para esta temperatura (recordemos que nos encontramos por debajo de la T_g) en ambos tratamientos. La Figura 2.6 pone de manifiesto que tras un intenso y agudo punto de fluencia se vislumbra otro de magnitud muy inferior, tal y cómo sucedía en VAE-2, característica común a ambas historias térmicas y a relativamente elevados contenidos de etileno en VAE-2 y VAE-3. Esta peculiaridad no se hace patente a la velocidad de 0.5 cm min⁻¹ en donde no se observa, ni siquiera existen indicios, del segundo punto de fluencia comentado. Se alcanzan elongaciones a rotura inferiores para 10 cm min⁻¹ y el valor del módulo de Young de VAE-3-S es mayor que el de VAE-3-Q.

A 40°C y a 10 cm min⁻¹ la situación no varía prácticamente nada. Los esfuerzos en los puntos de fluencia disminuyen, como también lo hace la magnitud del segundo de ellos. A la vez, a 0.5 cm min⁻¹ parece apreciarse para VAE-3-S el segundo punto de fluencia a modo de hombro. El módulo de Young para 10 cm min⁻¹ presenta un valor inferior al mostrado a la velocidad de 0.5 cm min⁻¹, como sucedía a 23°C, característica ya común en estos copolímeros. Las elongaciones a rotura aumentan ligeramente a esta temperatura.

A 80°C y 10 cm min⁻¹ las muestras estiran con formación de cuello, propagación de éste y endurecimiento por deformación. El punto de fluencia es más acusado para VAE-3-S que para VAE-3-Q. No parece observarse más que un único punto de fluencia (Fig. 2.6d). El módulo disminuye, al igual que el esfuerzo en el punto de fluencia. A 0.5 cm min⁻¹ VAE-3-Q exhibe una deformación homogénea para esta temperatura, produciéndose a lo largo del estirado el endurecimiento por deformación. Para VAE-3-S se observa un punto de fluencia poco intenso junto con la propagación y un ligero endurecimiento. El valor del módulo desciende respecto al del estirado a velocidad alta, siendo superior al de VAE-3-Q.

Tabla 2.5

Propiedades mecánicas en tracción de VAE-3

Muestra	T _e (°C)	V _e (cm min ⁻¹)	E (MPa)	σ _Y (MPa)	λ _Y	σ _{Rot} (MPa)	λ ^{max}	
VAE-3-Q	23	0.5	1200	56	1.07	52	3.07	
		10	450	46 ^a	1.12 ^a	57	3.93	
	40	0.5	975	37	1.09	49	5.26	
		10	440	44 ^a	1.09 ^a	25	4.49	
	80	0.5	140	- ^c	- ^c	32	7.77	
		10	175	13	1.12	26	7.79	
	VAE-3-S	23	0.5	1520	57	1.10	45	1.34
			10	500	60 ^a	1.12 ^a	38	3.97
		40	0.5	1100	42	1.10	34	1.67
			10	450	45 ^a	1.12 ^a	43	4.65
		80	0.5	220	14	1.13	19	6.22
			10	260	18	1.13	27	7.33

^a Valores del primer punto de fluencia

^b Valor del segundo punto de fluencia

^c Estirado homogéneo

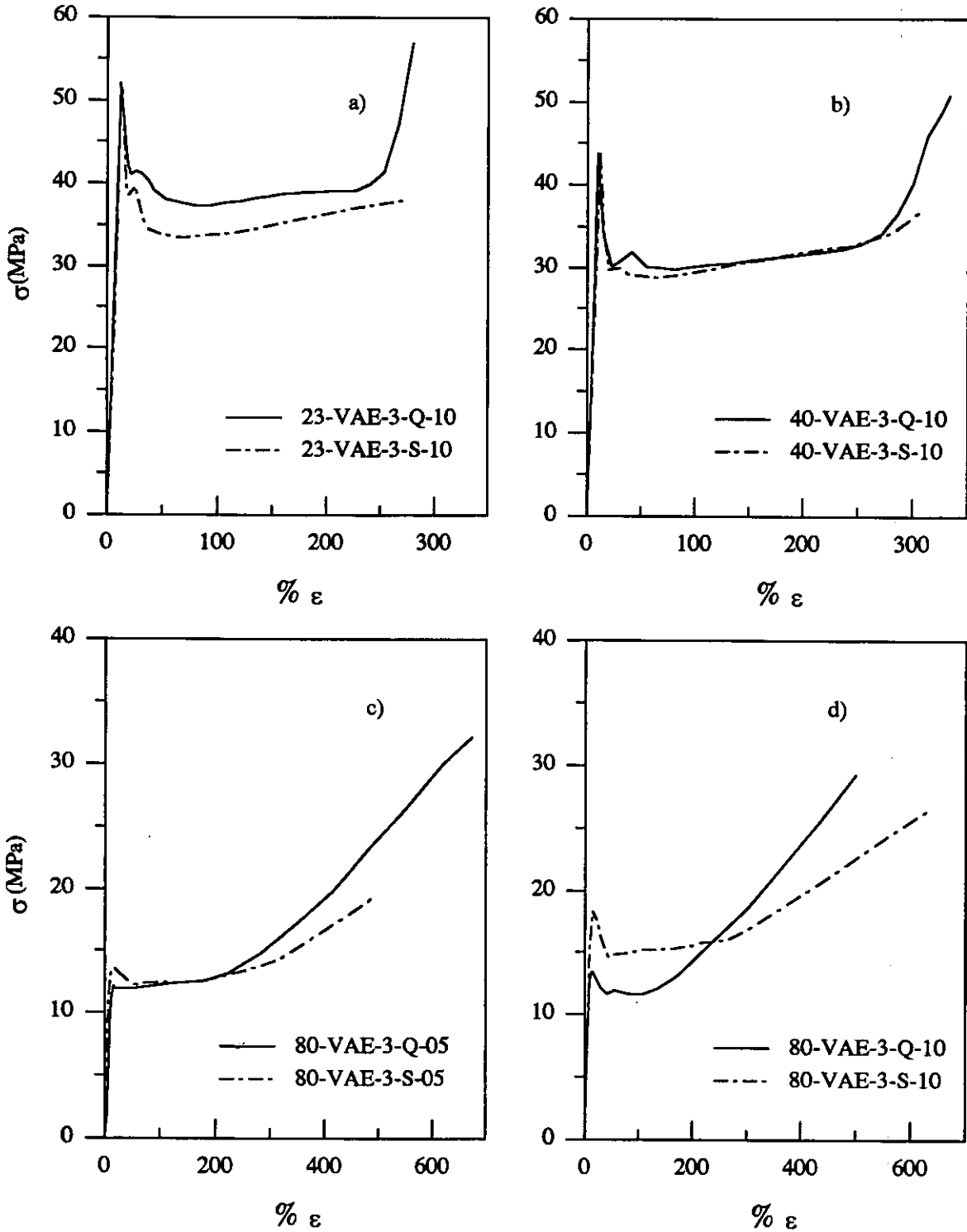


Fig. 2.6 Curvas esfuerzo-deformación de VAE-3 para las dos historias térmicas a diferentes temperaturas y velocidades: a) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$; b) $T_e = 40^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$; c) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; d) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$.

2.4.3 INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN

El PVAL, como ya se comentó, es un polímero muy rígido y frágil a temperatura ambiente, mientras que el PE es dúctil y tenaz. Por ello es lógico que los copolímeros presenten una menor rigidez y fragilidad a medida que disminuye el contenido de alcohol vínlico, a la vez que aumenta la relación de estirado máxima alcanzable, como se observa en la Fig. 2.7. A 23°C y 10 cm min⁻¹ VAE-1-Q muestra una fractura casi instantánea, como el PVAL. En VAE-2-Q, aparte del punto de fluencia se produce la propagación de éste y un ligero endurecimiento por deformación. Y VAE-3-Q exhibe un comportamiento típico de estirado en frío. Esta misma evolución, hacia un comportamiento más dúctil con el aumento del contenido en etileno en el copolímero, sucede para el tratamiento térmico S; a la vez, dicha evolución se pone de manifiesto para todos los copolímeros, conforme se aumenta la temperatura (Fig. 2.7b).

La rigidez de los copolímeros disminuye con el aumento del contenido en etileno, y, por ello el orden en el valor de los módulos es: VAE-1 > VAE-2 > VAE-3, debido a que la introducción de unidades del comonomero minoritario disminuye la posibilidad de establecimiento de enlaces intra e intermoleculares entre las cadenas macromoleculares a través de los grupos hidroxilo (Fig. 2.8). A medida que se incrementa la temperatura, se observa un descenso en los valores de los módulos, que es mucho más acusado cuando se estira a temperatura superior a la T_g, como se visualiza claramente en las Figs. 2.8, 2.9 y 2.10. Se ha de tener en cuenta, como se ha encontrado muy recientemente³⁷, que estos copolímeros tienen en todo el intervalo de composiciones, unos módulos elásticos de las regiones cristalinas (determinados por difracción de rayos X) menores que los de los homopolímeros de referencia. Por ello los copolímeros VAE son mucho más fáciles de estirar, sobre todo a temperatura ambiente, debido a su conformación menos extendida.

El PVAL y los copolímeros VAE-1 y VAE-2 se caracterizan por presentar a diferentes temperaturas una inversión en el valor del módulo con la velocidad de estirado, es decir, los mayores módulos de Young no se obtienen a la velocidad de estirado mayor (Tabla 2.3 y Figs. 2.9 y 2.10). Lo habitual en otros polímeros es la circunstancia contraria, ya que a velocidades de estirado pequeñas a medida que tiene lugar el proceso de

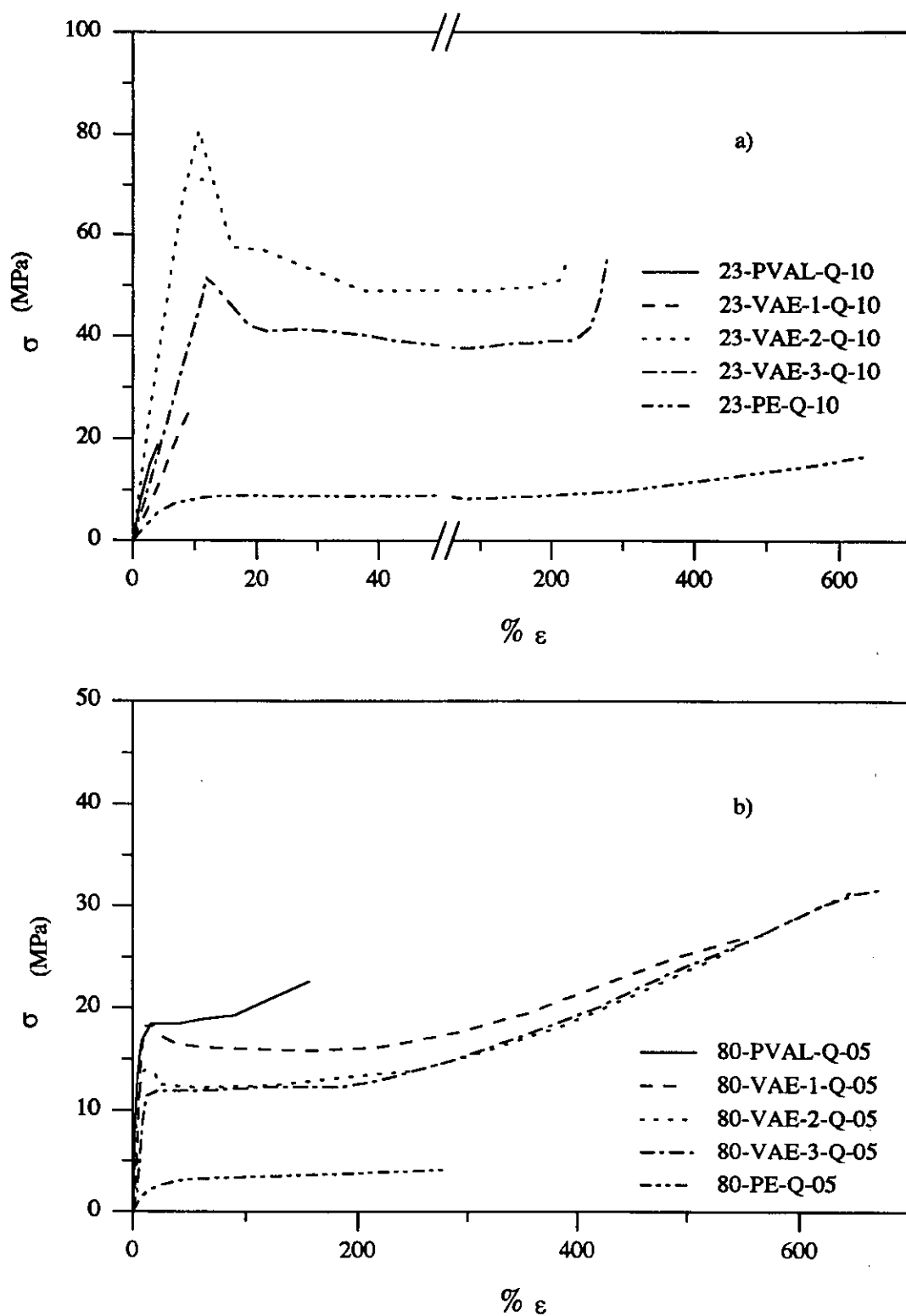


Fig. 2.7 Curvas esfuerzo-deformación de los homopolímeros y copolímeros con historia térmica Q :
 a) $T_e = 23^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$ y b) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$.

deformación las cadenas macromoleculares pueden reorganizarse, mientras que si la velocidad es muy elevada la orientación de las cadenas se congela. Como se ha ido comentando en la discusión del homopolímero y de los dos copolímeros, esta peculiaridad indica que durante el proceso de deformación está teniendo lugar un calentamiento adiabático considerable, y que el cuello se forma a través de la propagación de microvacíos e imperfecciones²⁸, siendo ambos responsables de dicha alteración y aún suficientemente importantes a la temperatura de 80°C (superior a la T_g de los copolímeros y próxima a la del homopolímero). En VAE-3, con un contenido superior de etileno los módulos a 80°C son mayores a la velocidad alta, como sucede en el PE, (Fig. 2.10) ajustándose al comportamiento general, pero a 23 y 40°C también presenta la comentada inversión de los valores de los módulos.

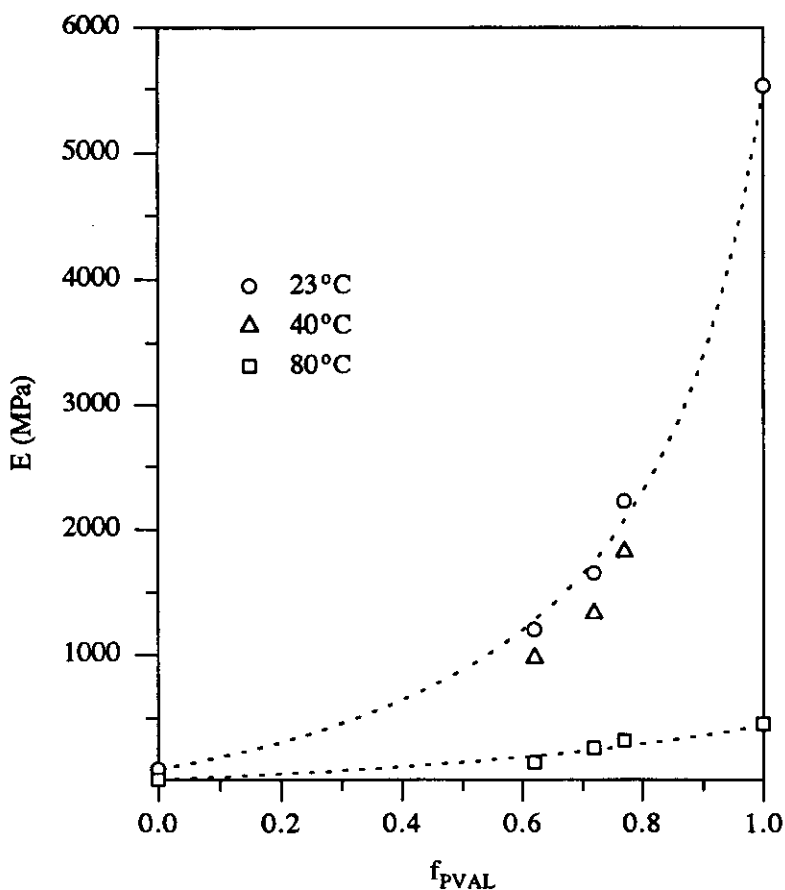


Fig. 2.8 Valores de los módulos de Young de los homopolímeros y los copolímeros para el tratamiento Q a $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$ y las diferentes temperaturas de estirado.

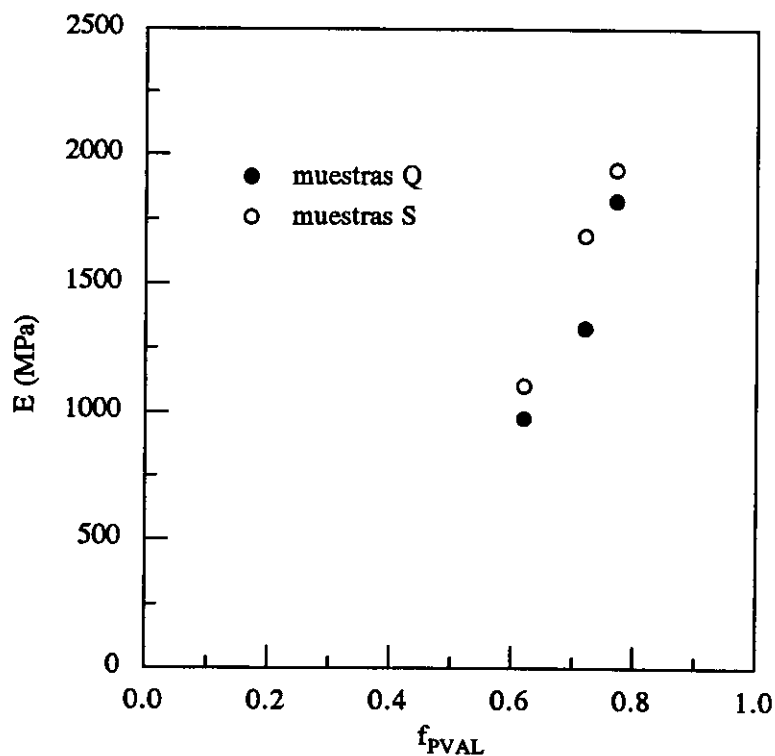


Fig. 2.9 Valores de los módulos de Young en función de la composición para los copolímeros a 40°C y 0.5 cm min^{-1} , para las dos historias térmicas.

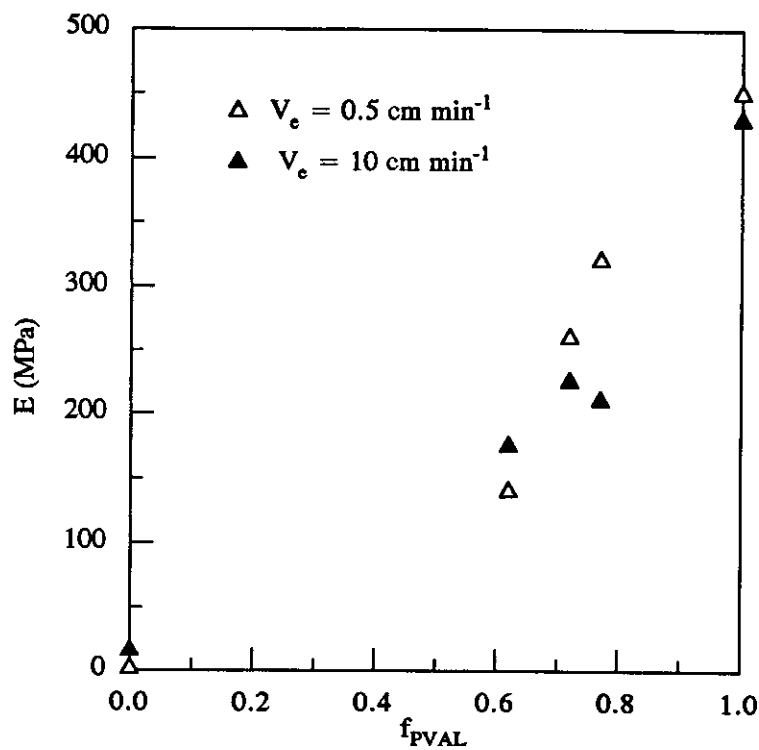


Fig. 2.10 Valores de los módulos de Young en función de la composición de los homopolímeros y los copolímeros con tratamiento térmico Q a 80°C , para las dos velocidades de estirado.

El esfuerzo en el punto de fluencia, otro de los parámetros fundamentales en los procesos de deformación, disminuye al aumentar el contenido de etileno o al elevar la temperatura de realización del ensayo (Fig. 2.11).

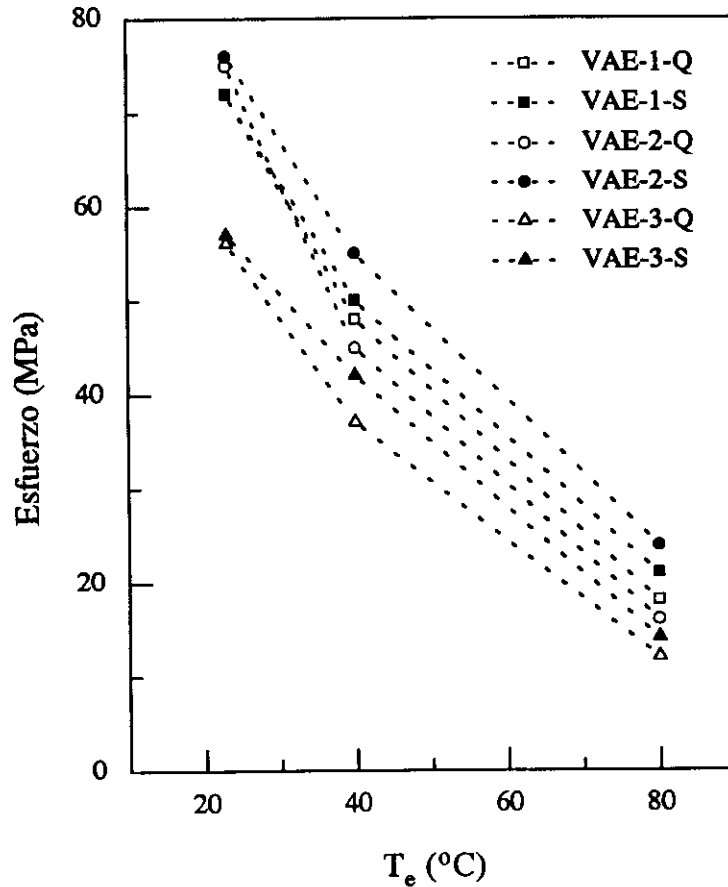


Fig. 2.11 Efecto de la temperatura sobre los esfuerzos en el punto de fluencia de los copolímeros para ambas historias térmicas a $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$

Las elongaciones a rotura aumentan al hacerle el contenido en la cunidad más flexible, de forma que el orden encontrado es VAE-1 < VAE-2 < VAE-3, y dichas elongaciones aumentan con la temperatura, circunstancia diferente a lo hallado para el PE, en donde a 80°C las relaciones de estirado finales son inferiores a las exhibidas a 23°C , como consecuencia de que a aquélla temperatura se produce fusión parcial del LDPE. Sin embargo, en los copolímeros el aumento de la temperatura permite una mayor movilidad y unas mayores elongaciones, ya que los cristalitas confieren la consistencia mecánica

suficiente al encontrarse las temperaturas de estirado estudiadas muy por debajo de la T_m de los copolímeros.

Es una característica común de los tres copolímeros que el tratamiento térmico S proporciona unos valores superiores de módulos y esfuerzos en el punto de fluencia e inferiores de relaciones de estirado en el punto de fluencia y a rotura, como consecuencia de su mayor cristalinidad y tamaño de los cristalitos.

Otra característica exhibida por estos copolímeros VAE es la existencia de un segundo punto de fluencia de muy pequeña magnitud, siendo ésta mayor para el copolímero VAE-3 (el de mayor contenido en etileno), a temperaturas de estirado inferiores a la T_g , 23 y 40°C. Esta circunstancia del doble punto de fluencia sucedía también en el PE, de manera que estaría acorde con el mayor contenido de etileno, pero el origen no es semejante. El estirado del PE se realiza a temperaturas muy superiores a la T_g , mientras que en los copolímeros el segundo punto de fluencia sólo es visible a temperaturas inferiores a la de transición vítrea, lo que sugiere que en este caso se estabiliza la propagación del cuello a través de la probeta y su mayor magnitud en el copolímero VAE-3 es consecuencia de la mayor flexibilidad de las cadenas en dicho polímero.

2.4.4 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD

Con objeto de establecer el efecto del agua absorbida por las muestras, se estudiaron las propiedades mecánicas en muestras expuestas durante varios días a la humedad ambiental antes de su estirado en el Instron.

En general, el agua absorbida actúa como plastificante de forma que produce una disminución en la T_g , y puede provocar un débil descenso del grado de cristalinidad del polímero¹. Por todo ello, es de esperar que el módulo de Young y los esfuerzos de fluencia y a rotura disminuyan, mientras que la elongación a rotura puede aumentar. Este comportamiento es el que se observa en el caso de nuestros copolímeros VAE. Las propiedades más afectadas son el módulo de Young y la elongación a rotura, mientras que el esfuerzo en el punto de fluencia y en el de rotura se alteran en menor medida. La variación de las propiedades está relacionada con la composición, de forma que al aumentar el contenido en el comonomero hidrófilo las propiedades se modifican con mayor intensidad.

La Tabla 2.6 junto con las Figs. 2.12 y 2.13 ilustran los resultados obtenidos. VAE-1, el copolímero con mayor contenido en alcohol vínlico, ve fuertemente disminuido el valor de su módulo de Young a 23 y 40°C, evidenciando con ello el efecto de la pequeña cantidad de agua absorbida (recordemos que es inferior al 3%). Los esfuerzos en el punto de fluencia son superiores también para las muestras estiradas inmediatamente después de la obtención de las películas (ver Figs. 2.12 y 2.13). El agua, ya se ha comentado, actúa como plastificante, permitiendo unas mayores elongaciones a rotura, a las temperaturas de 23 y 40°C, pues disminuye la fragilidad de los copolímeros; por ello, además de ser más elevadas las relaciones de estirado, son también superiores los esfuerzos de rotura, es decir, la presencia de agua aumenta la tenacidad de los copolímeros, ya que permite que el proceso de endurecimiento por deformación sea más prolongado. La temperatura de estirado es, pues, un factor fundamental. A 23 y 40°C se observa una mayor variación de las propiedades mecánicas que a 80°C. A esta temperatura apenas se observa el efecto del agua absorbida. Esta circunstancia puede explicarse fácilmente teniendo en cuenta que a 80°C las cadenas del polímero tienen una gran capacidad de movimiento, pues se encuentran por encima de su T_g y el efecto producido por la absorción de agua es, relativamente, mucho menos importante.

Por otra parte, se observa que el cambio en las propiedades es mucho menos acusado en el copolímero VAE-3 ya que, como se ha comentado anteriormente, su mayor contenido en etileno hace que la cantidad de agua absorbida sea menor.

Tabla 2.6

Variaciones como consecuencia de la absorción de humedad de las propiedades mecánicas en tracción para VAE-1 a 0.5 cm min^{-1}

Muestra	T_e (°C)	E (MPa)	σ_y (MPa)	λ_y	σ_{Rot} (MPa)	λ^{max}
VAE-1-Q	23	1170	68	1.05	52	2.56
	40	1150	37	1.10	43	4.43
	80	250	15	1.14	24	7.01
VAE-1-Q*	23	2220	72	1.07	22	1.35
	40	1820	48	1.08	46	3.22
	80	320	18	1.15	27	6.37
VAE-1-S	23	1480	67	1.05	48	1.13
	40	920	45	1.09	34	1.45
	80	340	17	1.13	12	2.76
VAE-1-S*	23	2520	70	1.06	72	1.07
	40	1940	50	1.08	50	1.19
	80	360	21	1.15	16	1.94

* Muestras recién preparadas

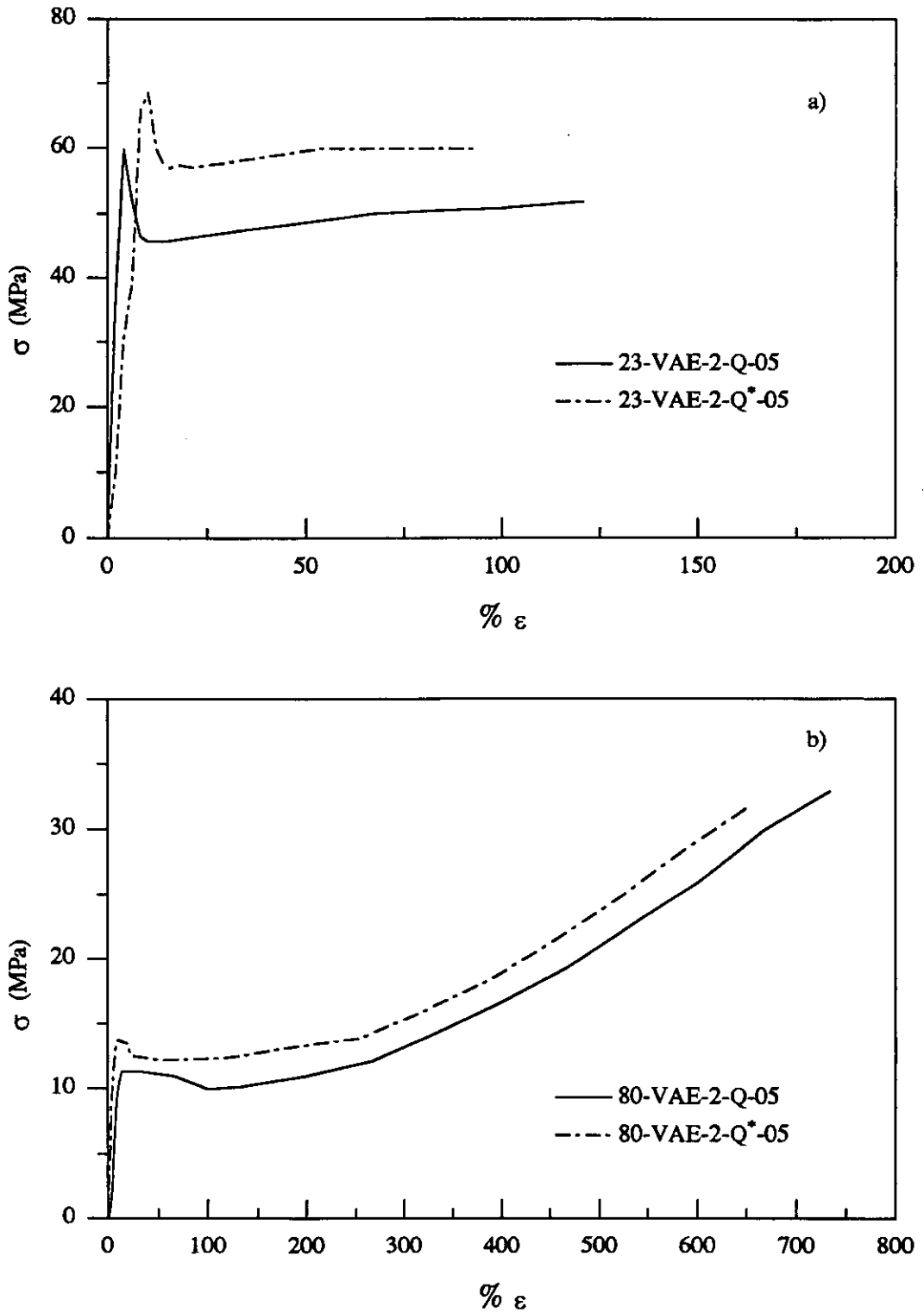


Fig. 2.12 Curvas esfuerzo-deformación de VAE-2-Q, recién preparado (VAE-2-Q*) y varios días después de su moldeo (VAE-2-Q), a 0.5 cm min^{-1} y dos temperaturas: a) $T_e = 23^\circ\text{C}$, b) $T_e = 80^\circ\text{C}$.

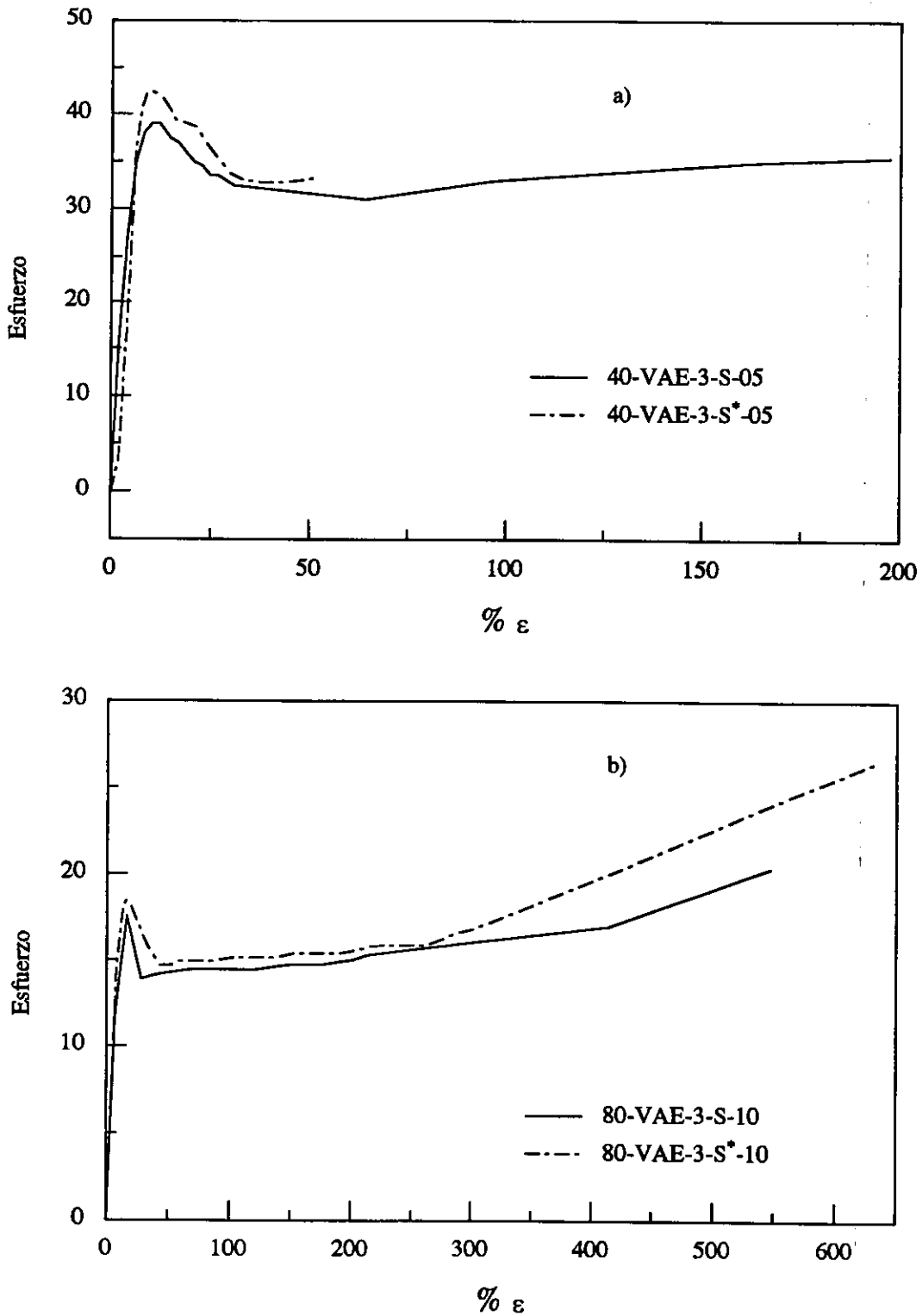


Fig. 2.13 Curvas esfuerzo-deformación de VAE-3-S, recién preparado (VAE-3-S*) y varios días después de su moldeo (VAE-3-S), a diferentes temperaturas y velocidades: a) $T_e = 40^\circ\text{C}$ y $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$, b) $T_e = 80^\circ\text{C}$ y $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$

2.4.5 EFECTO DE LOS GRUPOS ACETATO RESIDUALES

El contenido de grupos acetato en los copolímeros estudiados es muy pequeño, como se ha observado mediante $^1\text{H-RMN}$ (Tabla 1.2), y por ello es de suponer que su efecto sobre las propiedades mecánicas sea moderado. El análisis de dicho efecto se lleva a cabo a partir de la variación de los tres parámetros fundamentales en los diagramas esfuerzo-deformación, es decir, del módulo de Young, el esfuerzo en el punto de fluencia y la elongación a rotura, para los tres copolímeros.

2.4.5.1 Módulos de Young

Los grupos acetato residuales van a provocar una disminución de las uniones intra e intermoleculares de las cadenas; por ello, el efecto esperado es la disminución de la rigidez del material, y consecuentemente del módulo, al aumentar el contenido en tales grupos.

La comparación de las Tablas 2.4, 2.7 y 2.8, a 23°C para los tres copolímeros con tratamiento térmico Q, muestra valores análogos del módulo y la pequeña proporción de grupos acetato no parece influir en esta propiedad, aunque VAEAc-1-Q posee un módulo ligeramente superior a consecuencia de su también ligera mayor cristalinidad (Capítulo 1). En cambio, en el tratamiento S sí se aprecia diferencia para VAEAc-2 (a pesar de que los valores de las cristalinidades son ahora similares) presentado un módulo sensiblemente menor; la presencia de una mayor cantidad de grupos no cristalizables durante el proceso de enfriamiento lento no impide la formación de los cristalitos (pues el contenido de acetato es muy pequeño, inferior al 3%) pero sí provoca una disminución del tamaño y un mayor número de imperfecciones o defectos -como se discutió en el Capítulo 1, a partir de los valores de las entalpías de fusión de estos copolímeros-.

El aumento de la temperatura de estirado provoca, como de esperar, un descenso en el valor de los módulos elásticos. A 40°C , para ambos tratamientos, VAEAc-2 presenta los módulos menores, a diferencia de los hallados en VAE-2 y VAEAc-1, debido a que a esta temperatura es el copolímero que mayor movilidad presenta, por tener mayor contenido de

Tabla 2.7

Propiedades mecánicas en tracción de VAEAc-1

Muestra	T _e (°C)	V _e (cm min ⁻¹)	E (MPa)	σ _Y (MPa)	λ _Y	σ _{Rot} (MPa)	λ ^{max}
VAEAc-1-Q	23	0.5	1750	60	1.05	46	2.15
		10	790	56	1.08	22	2.15
	40	0.5	1160	41	1.12	38	2.82
		10	490	43	1.10	64	3.71
	80	0.5	290	13	1.13	22	4.94
		10	305	17	1.11	32	7.70
VAEAc-1-S	23	0.5	2170	65	1.05	57	1.76
		10	540	54	1.07	56	1.28
	40	0.5	1710	45	1.06	41	1.84
		10	510	50	1.09	43	2.04
	80	0.5	500	22	1.14	30	5.95
		10	350	25	1.13	28	5.01

Tabla 2.8

Propiedades mecánicas en tracción de VAEAc-2

Muestra	T_e (°C)	V_e (cm min ⁻¹)	E (MPa)	σ_Y (MPa)	λ_Y	σ_{Rot} (MPa)	λ^{max}
VAEAc-2-Q	23	0.5	1600	49	1.06	47	3.31
		10	535	41	1.08	47	3.59
	40	0.5	620	_a	_a	38	2.42
		10	440	34	1.09	44	2.83
	80	0.5	83	_a	_a	31	3.09
		10	110	9	1.13	38	3.33
VAEAc-2-S	23	0.5	1575	51	1.06	56	3.09
		10	515	54	1.10	65	3.33
	40	0.5	900	_a	_a	48	4.33
		10	475	36	1.11	49	3.57
	80	0.5	180	_a	_a	25	6.28
		10	205	15	1.20	35	7.13

^a Estirado homogéneo

grupos acetato. VAE-2 y VAEAc-1 disminuyen sus módulos, pero mantienen unos valores elevados.

A 80°C, por encima de la T_g de los copolímeros, los módulos descienden ostensiblemente, para ambas historias térmicas, respecto a los hallados a las temperaturas comentadas previamente. VAEAc-1, a pesar de ser el copolímero con contenido intermedio de grupos acetato, es el que muestra valores mayores. Para el tratamiento Q esto se justifica, respecto a VAE-2, por su mayor cristalinidad, pues a esta temperatura, ya superior a la T_g , la consistencia mecánica viene determinada por los cristalitas existentes en el material; por ello, como su contenido en grupos residuales es muy pequeño, inferior al 1%, las diferencias son causadas por la cristalinidad levemente superior. Las variaciones encontradas para el tratamiento S son atribuibles al estado inicial del copolímero, es decir, mientras VAE-2 está en forma de grana, VAEAc-1 está en forma del polvo y se ha observado, pues se disponía de una pequeña cantidad de VAE-2 en forma de polvo, que los módulos de esta muestra eran ligeramente superiores y análogos a los de VAEAc-1-S.

Por último, a las temperaturas de 23 y 40°C, se produce la inversión de los módulos con la velocidad de estirado tanto para VAEAc-1 como para VAEAc-2. A 80°C, éste último presenta la tendencia general en ambos tratamientos, no así VAEAc-1 que para la historia S todavía manifiesta esta anomalía. El proceso de calentamiento adiabático, para esta composición de alcohol vínlico, se produce a temperaturas inferiores a la T_g aun con pequeñas cantidades de grupos acetato, y a temperaturas superiores no se presenta para el copolímero con mayor contenido en estos grupos residuales.

2.4.5.2 Esfuerzo en el punto de fluencia

A 23°C, como se observa en la Fig. 2.14 (ver Tablas 2.4, 2.7 y 2.8), dicho esfuerzo disminuye a medida que el contenido en acetato residual es mayor. El aumento de la temperatura produce la disminución de este parámetro (Fig. 2.15), cuya evolución para las diferentes muestras sigue cuantitativamente la misma tónica que a 23°C (como se visualiza en la Fig. 2.14): VAE-2 > VAEAc-1 > VAEAc-2. También se debe señalar que mientras el copolímero VAE-2, como ya se ha comentado en apartados previos, presenta a 10 cmmin^{-1}

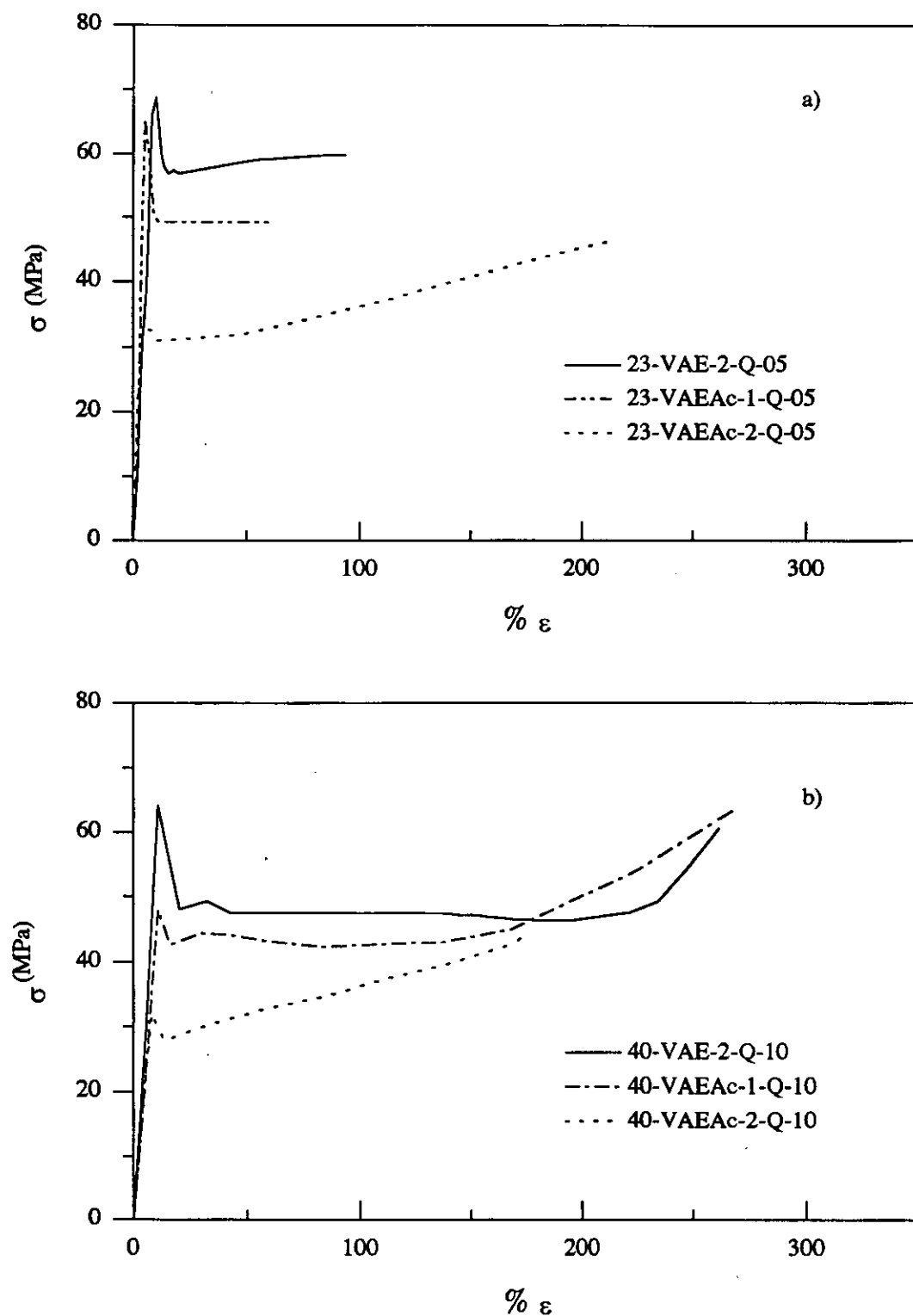


Fig. 2.14 Curvas esfuerzo-deformación de VAE-2-Q, VAEAc-1-Q y VAEAc-2-Q a dos temperaturas y velocidades de estirado: a) $T_e = 23^\circ\text{C}$, $V_e = 0.5 \text{ cm min}^{-1}$; b) $T_e = 40^\circ\text{C}$, $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$.

un punto de fluencia principal seguido de otro de menor magnitud, la muestra VAEAc-1 presenta únicamente un punto de fluencia, y el esfuerzo en dicho punto es mayor para la velocidad de estirado más elevada. Por otra parte, VAEAc-2 a 10 cm min^{-1} también muestra un sólo punto de fluencia; y a 0.5 cm min^{-1} , para ambos tratamientos térmicos, la fluencia transcurre de forma homogénea, es decir, el material se comporta como un elastómero a la temperatura de 40°C independientemente de la historia térmica. A 80°C , los valores de los esfuerzos son menores, como consecuencia de la movilidad de las cadenas macromoleculares, y varían de mayor a menor en orden creciente del contenido de los grupos acetato residuales.

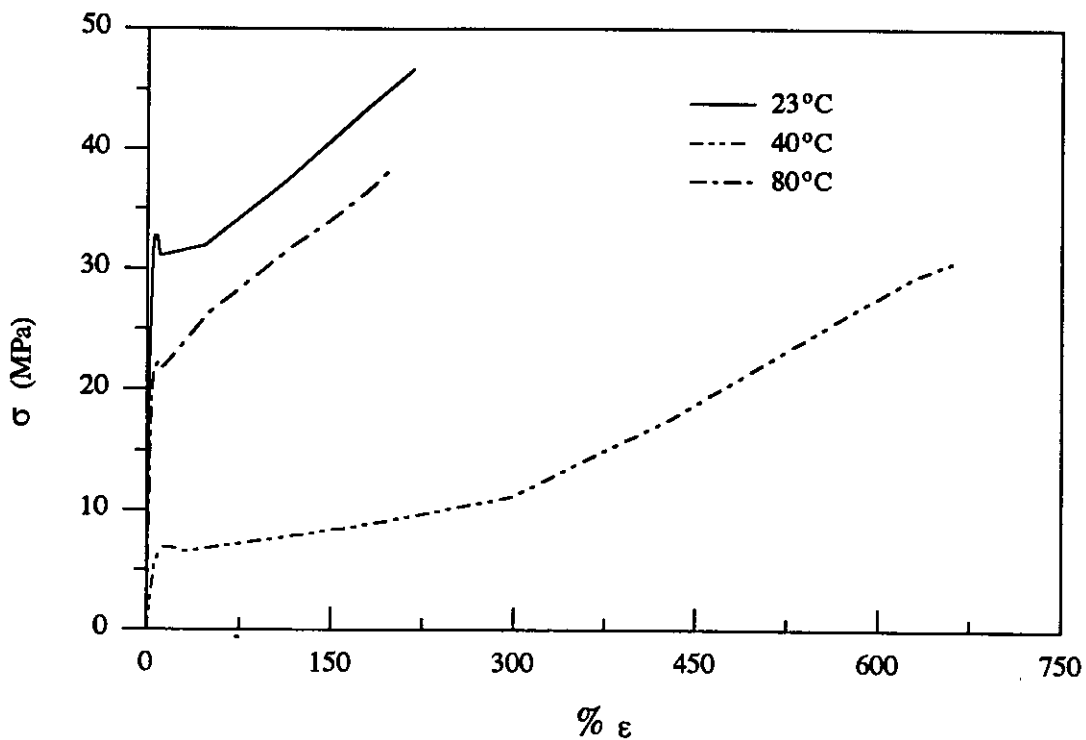


Fig. 2.15 Efecto de la temperatura en las curvas esfuerzo-deformación en VAEAc-2-Q a 0.5 cm min^{-1}

El esfuerzo en el punto de fluencia es mayor para el tratamiento S, a todas las temperaturas y velocidades, para estas muestras, como se observa en la Fig. 2.16, puesto que en estas muestras la movilidad está más impedida por la mayor cristalinidad y tamaño de los cristalitos (Capítulo 1); también son mayores los esfuerzos en este punto a la mayor velocidad (a excepción de VAEAc-1-Q a 23°C y VAE-2-S a 40°C , debido probablemente a la elevada dispersión de los valores experimentales).

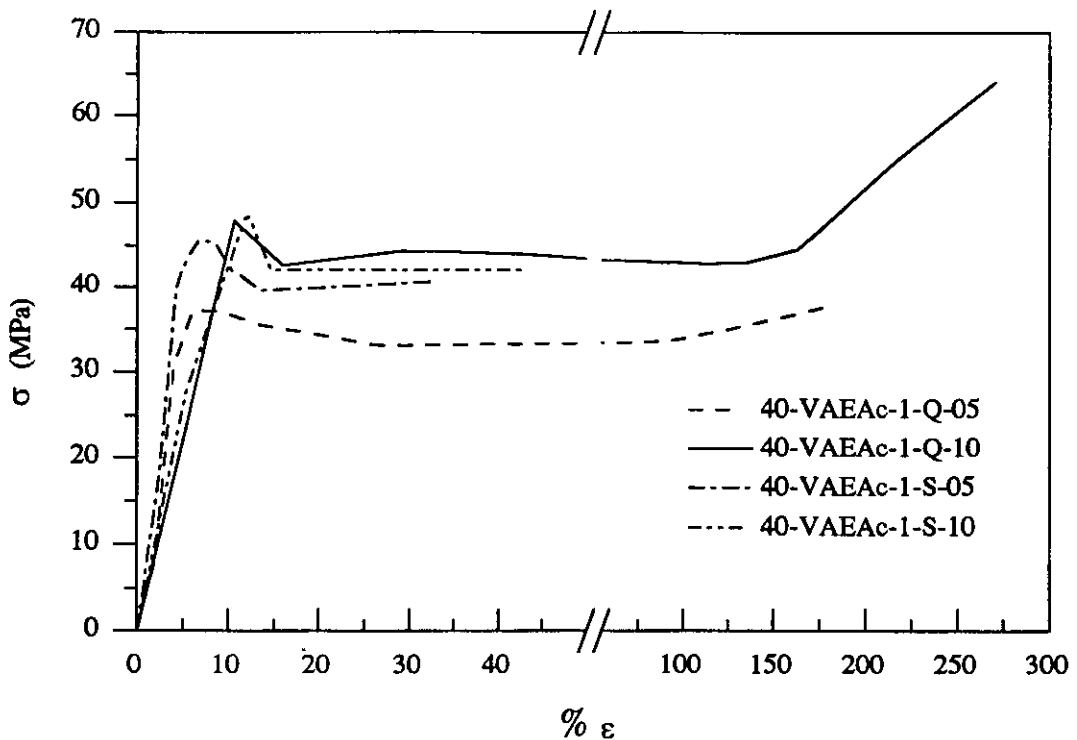


Fig. 2.16 Efecto del tratamiento térmico y de la velocidad de estirado sobre el copolímero VAEAc-1.

2.4.5.3 Relaciones de estirado máximas

La existencia de zonas amorfas en los copolímeros conllevaría, en principio, la posibilidad de una mayor movilidad de las cadenas y, por ello, una mayor elongación previa a la rotura a medida que aumenta el contenido de fase amorfa. Por consiguiente, VAEAc-2 debería presentar las mayores relaciones de estirado, dado que es el que mayor contenido en grupos acetato residuales tiene, mientras que, para ambos tratamientos térmicos, se observan valores moderados a 23 y 40°C. En este copolímero actúan dos efectos contrapuestos: por una parte, se esperan las mayores relaciones de estirado, como se ha expuesto anteriormente, por su contenido superior en grupos residuales; pero por otra, este mayor contenido afecta a los cristalitas del material tanto cualitativa como cuantitativamente, por lo que al someterlo a una carga a temperaturas en las cuales el material es todavía rígido, los grupos acetato no favorecen el estirado, al provocar defectos en la estructura. A 80°C, por encima de la T_g , se encuentran relaciones de estirado análogas a las de los otros dos copolímeros con historia

térmica Q, y superiores a las de estos mismos copolímeros con tratamiento térmico S, pues la fase cristalina es la que concede consistencia mecánica a esta temperatura y aquélla es más imperfecta para VAEAc-2-S (como han demostrado las entalpías de fusión (Capítulo 1)).

VAEAc-1, a 23 y 40°C y ambas historias térmicas, muestra valores anormalmente bajos. Para las muestras Q esta circunstancia viene justificada por dos motivos: su cristalinidad es ligeramente superior a la de VAE-2-Q y VAEAc-2-Q, por ello su deformación está más impedida a estas temperaturas en las cuales no existe movilidad. Además, el pequeño contenido de grupos residuales produce defectos en el material, de ahí sus pequeñas relaciones de estirado. A 80°C, las cadenas se caracterizan por poseer su propia movilidad, de forma que los efectos de la mayor cristalinidad se minimizan, y como tiene un contenido en grupos residuales muy pequeño, estira regularmente. En el tratamiento S, la influencia de los defectos se hace más patente a las temperaturas de 23 y 40°C, y a 80°C alcanza relaciones de estirado análogas a las de VAE-2.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- L.E. Nielsen, R.F. Landel; *"Mechanical Properties of Polymers and Composites"*, Second Edition, Marcel Dekker, Inc. New York (1994)
- 2.- *"Polymers: An Encyclopedic Sourcebook of Engineering Properties"*, J.I. Kroshwitz, Ed., John Wiley and Sons, New York (1987)
- 3.- ASTM Standards D1822-68 and D2289-69, American Society for Testing and Materials, Philadelphia
- 4.- S. Strella; in *"High Speed Testing"*, vol. 1, A.G.H. Dietz and F.R. Eirich, Eds., Interscience, New York (1960)
- 5.- I.M. Ward; *"Mechanical Properties of Solid Polymers"* 2nd Ed., J. Wiley & Sons, Chischester (1990)
- 6.- L. Holliday in *"Structure and Properties of Oriented Polymers"*, Ch. 7, I.M. Ward, Ed.; Appl. Sci. Pub. Ltd. London (1975)
- 7.- H.H. Kausch; *"Polymer Fracture"*, Spring-Verlag, Berlin (1978)
- 8.- A. Cross, R.N. Haward; *Polymer*, **19**, 677 (1978), *ibid* **21**, 1226 (1980)
- 9.- P.V. Vincent; in *"Deformation and Fracture of High Polymers"*, H.H. Kausch, Ed., Plenum Press (1974)
- 10.- P.J. Hills, J.N. Hay, R.N. Haward; *J. Mater. Sci.* **20**, 501 (1985)
- 11.- F. Biddleston, D.J. Kemmish, J.N. Hay, P.J. Mills, R.E. Wetton, A.M. Rowe; *Polym. Testing*, **6**, 163 (1986)
- 12.- C. G'Sell, J.J. Jonas; *J. Mater. Sci.* **14**, 583 (1979)
- 13.- A. M. Donald, E.J. Kramer; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 899 (1982)
- 14.- T.S. Carswell, H.K. Nason; *Mod. Plastics*, **21**, 121 (1944)
- 15.- I. Marshall, A.B. Thompson; *Proc. Royal Soc.* **A221**, 541 (1954)
- 16.- R.N. Haward; *Trans. Faraday Soc.* **39**, 267 (1943)
- 17.- F.H. Müller; *Rubber Chem. Technol.* **30**, 1027 (1957)
- 18.- K.J. Jackel; *Kolloid Z.Z. Polym.* **137**, 130 (1954)
- 19.- G.P. Andrianova, A.S. Kechekyan, V.A. Kargin; *J. Polym. Sci. A-2*, **9**, 1919 (1971)
- 20.- P. Breuer, F. H. Müller; *Kolloid Z.Z. Polym.* **135**, 165 (1954)
- 21.- F. H. Müller; *Pure Appl. Chem.* **23**, 201 (1970)
- 22.- G.P. Andrianova, B.A. Arutyunov, Y.V. Popov; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **16**, 1139 (1978)

- 23.- J.W. Maher, R.N. Haward, J.N. Hay; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 2169 (1980)
- 24.- Y.S. Lazurkin; *J. Polym. Sci.* **30**, 595 (1958)
- 25.- P.I. Vincent; *Polymer*, **1**, 7 (1960)
- 26.- S.W. Allison, I.M. Ward; *Brit. J. Apply. Phys.* **18**, 1151 (1967)
- 27.- D.C. Hookway; *J. Text. Inst.* **49**, 292 (1958)
- 28.- T. Liu, I.R. Harrison, *Polymer*, **29**, 233 (1988)
- 29.- H. Springer, W. Schenk, G. Hinrichse, *Colloid Polym. Sci.* **261**, 9 (1983)
- 30.- R.A. Duckett; in "*Structure and Properties of Oriented Polymers*", Ch. 11, I.M. Ward, Ed., Appl. Sci. Pub. Ltd. London (1975)
- 31.- W. Whitney, R.D. Andrews; *J. Polym. Sci. Part C*, **16**, 2981 (1967)
- 32.- N. Brown, I.M. Ward; *J. Polym. Sci. Part A-2*, **6**, 607 (1968)
- 33.- R. Popli, L. Mandelkern; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **25**, 441 (1987)
- 34.- R. Seguela, F. Rietsch; *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 46 (1990)
- 35.- N.W. Brooks, R.A. Duckett, I.M. Ward; *Polymer*, **33**, 1872 (1992)
- 36.- R. Benavente, J.M. Pereña; *Polym. Eng. Sci.* **27**, 913 (1987)
- 37.- T. Nishino, K. Takano, K. Nakamae; *Polymer*, **36**, 959 (1995)

PROPIEDADES MECANODINÁMICAS

3.1 INTRODUCCIÓN

La variación de las propiedades mecánicas con la temperatura y el tiempo hace aconsejable el estudio del comportamiento viscoelástico de las macromoléculas para la adecuada aplicación tecnológica de los materiales polímeros en las más diversas condiciones de trabajo. Dicho estudio puede llevarse a cabo mediante medidas dinámicas^{1,2}, en las que la deformación (o esfuerzo) que se aplica a la muestra es periódica, generalmente sinusoidal, de manera que se produce un esfuerzo (o deformación) también sinusoidal, aunque desfasado respecto a la causa que lo origina. Este desfase proporciona una abundante información sobre los diferentes movimientos moleculares que tienen lugar en la cadena polímera.

Una deformación sinusoidal de amplitud ϵ_0 y pulsación ω viene dada por

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{sen } \omega t \quad [3.1]$$

y produce en la muestra un esfuerzo de amplitud σ_0 , desfasado un ángulo, δ , respecto a la deformación (Fig. 3.1):

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad [3.2]$$

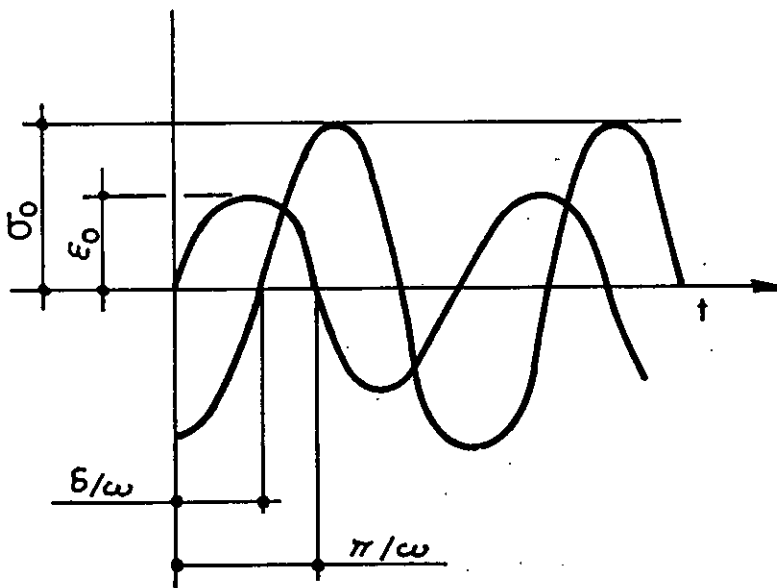


Fig. 3.1 Representación esquemática de los parámetros involucrados en las medidas mecanodinámicas: esfuerzo, σ , deformación, ϵ , desfase, δ , y pulsación, ω .

Como consecuencia del desfase entre el estímulo y la respuesta, la forma matemática más adecuada de analizar los módulos de relajación es la notación compleja, de modo que el módulo de Young, E , cociente entre el esfuerzo y la deformación (ecuación 2.1) se define como:

$$E^* = E' + i E'' \quad [3.3]$$

donde la componente real del módulo, E' , denominada módulo de almacenamiento, está relacionada con la fracción de energía retenida por el polímero en cada período, y la componente imaginaria, E'' , denominada módulo de pérdida, hace referencia a la fracción de energía disipada por dicho polímero (Fig. 3.2). En la mayoría de los casos, E'' es pequeña comparada con E' y por tanto E^* es prácticamente igual a E' .

La relación entre ambas componentes del módulo de Young se denomina factor de pérdida o tangente del ángulo de desfase (ecuación 3.4) y su relación con el amortiguamiento mecánico, Δ , viene dada por la expresión:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\Delta}{\pi} \quad [3.4]$$

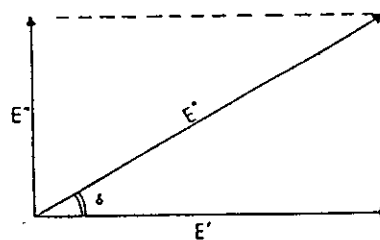


Fig. 3.2 Descomposición del módulo complejo en sus partes real e imaginaria en función del desfase.

El amortiguamiento mecánico es, a menudo, el indicador más sensible de los movimientos moleculares que están teniendo lugar en un material¹. Además del interés científico que tiene el perfecto entendimiento de los posibles movimientos moleculares, dichos movimientos son de gran importancia práctica en la determinación del comportamiento mecánico de los polímeros. Valores elevados de amortiguamiento son a veces ventajosos y otras un inconveniente, dependiendo de la función que vaya a desarrollar el polímero en

cuestión. Así, en automoción los amortiguamientos altos en el material del neumático permiten una mejor adherencia a la superficie de la carretera, aunque al mismo tiempo causan una concentración de calor, que origina la degradación más rápida del neumático. Por otra parte, el amortiguamiento reduce las vibraciones (acústicas y mecánicas) y evita resonancias, pero, los valores elevados de amortiguamiento son indicativos de estabilidad dimensional reducida, lo cual puede ser poco deseable en estructuras que deban soportar cargas durante largos períodos de tiempo. En general, muchas propiedades mecánicas están íntimamente relacionadas con el amortiguamiento, tales como la fatiga, la tenacidad, la resistencia al impacto, la deformación a rotura, el desgaste o el coeficiente de fricción.

Desde un punto de vista físico, el mejor método de medida es estudiar las propiedades mecánicas a una temperatura dada en un intervalo amplio de frecuencias, cubriendo todos los movimientos moleculares a esa temperatura, ya que las relajaciones son procesos cinéticos y por ello dependen de la frecuencia de la deformación sinusoidal aplicada. Pero habitualmente, como consecuencia de las limitaciones instrumentales, las medidas se llevan a cabo a varias frecuencias y se varía la temperatura para adaptar el intervalo de frecuencias de los procesos moleculares al del experimento mecánico. Este método de operación se denomina análisis térmico mecanodinámico (DMTA), de manera que cualquier fenómeno que suceda en un polímero (o en un material viscoelástico en general) y que suponga disipación de parte de la energía suministrada, se reflejará en su comportamiento mecanodinámico y podrá analizarse mediante esta técnica.

3.2 RELAJACIONES VISCOELÁSTICAS EN POLÍMEROS

Los polímeros presentan, en general, diversas relajaciones viscoelásticas, originadas por los diferentes tipos de movilidad de las cadenas macromoleculares. La terminología más extendida para denominarlas utiliza el alfabeto griego, α , β , γ ... en orden decreciente de temperatura, con independencia de su origen molecular. En polímeros amorfos, la relajación α -la de mayor temperatura- se asocia con la transición vítrea del sistema y es la más intensa de todas las posibles. Las relajaciones a temperaturas inferiores se denominan relajaciones

secundarias e implican movimientos más restringidos, como se detallará posteriormente. El comportamiento viscoelástico de polímeros cristalinos es más complejo, ya que estos polímeros pueden presentar una o más relajaciones asociadas a la fase cristalina a temperaturas superiores y/o inferiores a la transición vítrea.

3.2.1 TRANSICIÓN VÍTREA

La relajación más importante en polímeros amorfos, o en las regiones amorfas de polímeros semicristalinos es la transición vítrea, la cual se origina por movimientos cooperativos de segmentos largos de la cadena principal. En la región de esta relajación, para polímeros amorfos se observa un descenso muy acusado del módulo de almacenamiento, resultante del tránsito del material de un estado vítreo a uno elastómero. Esta caída de E' es significativamente menor en los polímeros cristalinos, dado que la movilidad está dificultada por las entidades cristalinas.

La influencia de los diferentes factores en la temperatura de transición vítrea, T_g , que se expone a continuación, puede interpretarse en función de cómo modifican aquéllos la flexibilidad molecular y con ello la facilidad de los distintos cambios conformacionales o cómo las diferentes variables originan cambios en el volumen libre disponible.

3.2.1.1 Efecto de la estructura química

3.2.1.1.1 Estructura de la cadena principal

La flexibilidad de la cadena principal es la característica más importante que determina la movilidad de un polímero de cadena lineal. La barrera rotacional interna se define como combinación de interacciones no enlazantes entre átomos o grupos vecinos y una restricción básica que es función del par de átomos implicados y de la simetría de éstos. Un factor conflictivo, adicional en el caso de polímeros, es el efecto de las interacciones de largo alcance.

Los estudios de los efectos de las interacciones no enlazantes en la barrera rotacional

interna realizados en moléculas pequeñas pueden extrapolarse a polímeros³, de forma que se verifican las siguientes tendencias generales:

- la flexibilidad se incrementa al aumentar la longitud del enlace
- los enlaces formados por átomos distintos presentan una mayor flexibilidad
- la deslocalización de la densidad electrónica en los enlaces insaturados incrementa la rigidez, pero este efecto es reversible si existen interacciones estéricas que impidan la conjugación entre enlaces adyacentes
- las interacciones no enlazantes tienen un efecto dominante sobre la energía de activación involucrada en la interconversión y la estabilidad de las posibles conformaciones.

3.2.1.1.2 Influencia de los grupos laterales

En términos generales, los grupos laterales voluminosos y/o inflexibles provocan un incremento de la temperatura de transición vítrea¹. El aumento de T_g refleja unas mayores barreras de rotación interna, resultantes de un aumento de las interacciones no enlazantes, y un mayor volumen requerido para el cambio conformacional. En el caso de los grupos laterales flexibles una mayor longitud de cadena reduce la temperatura de transición vítrea.

3.2.1.1.3 Efecto de la polaridad de la cadena principal

La polaridad de la cadena principal provoca una disminución en la movilidad de las macromoléculas como consecuencia del incremento de las fuerzas intermoleculares, por lo que la T_g se desplazará a temperaturas superiores.

3.2.1.2 Efecto del peso molecular y del entrecruzamiento

El peso molecular no afecta las propiedades mecanodinámicas del polímero a temperaturas inferiores a la de transición vítrea, pero la localización de la T_g sí se altera si los pesos moleculares son bajos, porque los finales de cadena introducen un volumen libre extra debido a una reducción del empaquetamiento molecular. El aumento del peso molecular provoca una mayor cercanía de las cadenas macromoleculares de forma que disminuye el

volumen libre disponible y consecuentemente la T_g se incrementa hasta alcanzar un valor asintótico regido por la ecuación clásica de Fox-Flory⁴.

Por otra parte, el entrecruzamiento químico aumenta la T_g y ensancha la región de la relajación¹, de manera que materiales altamente entrecruzados no muestran T_g . Este comportamiento puede ser, de nuevo, explicado por los cambios de volumen libre. El entrecruzamiento químico acerca las cadenas adyacentes, de modo que se reduce el volumen libre y se observa un aumento de la T_g .

3.2.1.3 Mezclas, injertos y copolímeros

Las propiedades mecánicas de las mezclas y copolímeros de injerto vienen determinadas principalmente por la solubilidad mutua de los homopolímeros. Si los dos polímeros son insolubles existen dos fases separadas y se observarán dos T_g . En cambio, si son completamente solubles el uno en el otro, las propiedades manifestadas son casi las mismas que presentaría un copolímero al azar de la misma composición.

3.2.1.4 Efecto de los plastificantes

Se consideran plastificantes a los compuestos de bajo peso molecular que se adicionan a los polímeros para aumentar su flexibilidad. En general, conducen a un desplazamiento de la T_g a temperaturas inferiores, ya que facilitan los cambios entre diferentes conformaciones.

3.2.2 RELAJACIONES SECUNDARIAS

Los movimientos moleculares que originan las relajaciones secundarias, están originados por partes concretas de la estructura del polímero, y han sido divididos en cuatro tipos⁵⁻⁷, como puede observarse en la Fig. 3.3:

- movimientos locales de cadena principal
- rotaciones de cadenas laterales alrededor de enlaces que las unen a la cadena principal
- movimientos internos en la cadena lateral

- movimientos moleculares de (o afectados por) un diluyente. Dentro de éstos pueden existir diferencias considerables en el mecanismo molecular para distintos polímeros:
 - movimientos que tienen lugar en el interior de las moléculas del diluyente disuelto en el polímero
 - movimientos de las moléculas del diluyente asociadas con:
 - movimientos locales de cadena principal
 - rotaciones de cadenas laterales
 - movimientos internos en las cadenas laterales.

Cuando estos movimientos suceden a temperaturas muy bajas se les denominan criogénicos⁸.

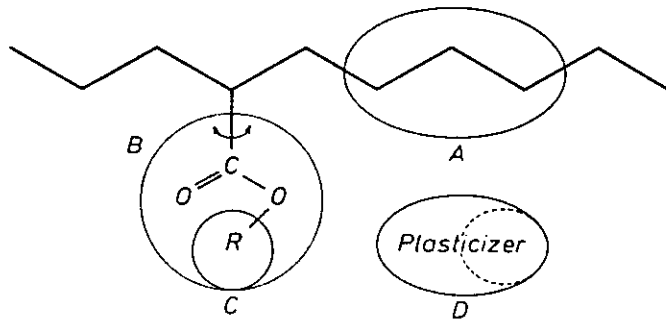


Fig. 3.3 Diferentes grupos cuyos movimientos originan las relajaciones secundarias.

3.2.2.1 Movimientos locales de la cadena principal

Los movimientos locales de la cadena principal se originan en secciones cortas de dicha cadena y parecen ser virtualmente independientes del volumen libre de los polímeros. Tal movilidad local residual es la única causa posible de las relajaciones secundarias de polímeros carentes de cadenas laterales⁵. No se ha establecido una descripción única satisfactoria del mecanismo molecular del movimiento local de la cadena principal⁷.

Una de las relajaciones de este tipo más extensamente estudiada es la relajación γ del polietileno, que puede atribuirse a la presencia de, como mínimo, tres grupos $-\text{CH}_2-$ consecutivos en la cadena que experimentan un movimiento de tipo manivela. En la Fig. 3.4 puede observarse que existen diferentes mecanismos que explican este movimiento. El primero⁹ implica la rotación simultánea en torno a los enlaces 1 y 7, de modo que los enlaces de los carbonos involucrados se mueven como una manivela. Es destacable la colinealidad de los enlaces 1 y 7, por lo que los enlaces a ambos lados no son perturbados, y, como consecuencia, para este movimiento únicamente se requiere un pequeño volumen. Este mecanismo también ha sido propuesto para poliamidas, poliésteres, poliuretanos y poliéteres, que contengan en la cadena tres o más grupos metileno consecutivos. También se ha encontrado en poliésteres con secuencias glicólicas, en las que el átomo de oxígeno tiene un papel equivalente al de un grupo metileno^{10,11}.

El segundo modelo¹² es más simple (Fig. 3.4b), pues supone rotación de dos átomos de carbono en torno a los enlaces coaxiales 1 y 5. Sin embargo la conformación *cis* del enlace central parece hacer menos probable este mecanismo.

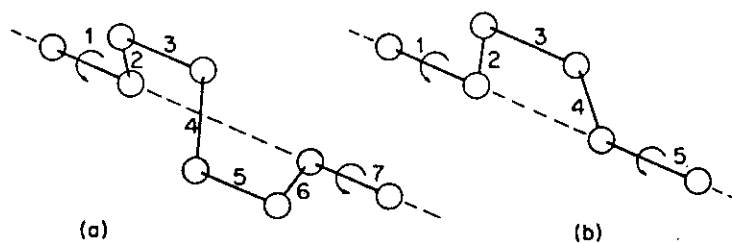


Fig. 3.4 Mecanismos del movimiento de tipo manivela propuesto por: (a) Shatzki⁹ y (b) Boyer¹².

Otra relajación de este tipo es la originada por el grupo ciclohexilo cuando se halla en la cadena principal¹³. El anillo de ciclohexano puede tomar dos configuraciones diferentes, una rígida, en forma de bote, y otra flexible, en forma de silla. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas de ciclohexano adoptan la forma de silla y en ella se distinguen dos conformaciones distintas, en las que se intercambian las posiciones ecuatoriales con las axiales. En general, la posición axial es menos favorable que la posición ecuatorial, pero

puede suceder el tránsito, denominado inversión del anillo, de una conformación silla a la otra, dando lugar a un proceso de relajación con un requerimiento energético bajo, en torno a 45 kJ mol^{-1} .

En general, los movimientos que originan todos estos tipos de relajaciones son tecnológicamente muy importantes ya que, en algunas ocasiones marcan el tránsito de un comportamiento frágil a uno dúctil en el polímero¹⁴.

3.2.2.2 Rotaciones de cadenas laterales en torno a los enlaces que las unen a la cadena principal

En este tipo de movimiento, el grupo lateral se mueve como un todo, aunque su rotación no necesita ser completa y es probable que se trate de cambios de una posición de equilibrio a otra. La deformación de los ángulos de valencia a menudo obliga a la cadena principal a participar débilmente en el movimiento del grupo lateral^{5,6} y además la localización de la relajación está más afectada por los sustituyentes de las unidades adyacentes que por el propio grupo. Un ejemplo típico de esta clase de movimiento es el presente en los polímeros con grupos éster en las cadenas laterales^{5,15-19}, tales como acrilatos, metacrilatos, etc.

3.2.2.3 Movimientos internos en la cadena lateral

En contraste con el tipo anterior, en estos movimientos no se supone participación de la cadena principal. Ejemplos típicos son los movimientos de rotación impedida en el interior de la cadena lateral de los grupos éster⁷, o de cambio conformacional silla-silla en el grupo ciclohexilo^{7,20-22}. La temperatura del inicio de la rotación de los grupos laterales aumentará con el volumen y polaridad de los sustituyentes^{15,23}.

3.2.2.4 Relajaciones secundarias inducidas por diluyentes de peso molecular bajo

Es el tipo de movimiento molecular que menos ha sido investigado, y los intentos de interpretación, hasta el momento sólo cualitativos, son bastante especulativos y en ocasiones

contradictorios, ya que los movimientos de las moléculas diluyentes pueden realizarse tanto independientemente de la movilidad existente en los polímeros como conjuntamente con los movimientos de algunas partes de la cadena principal o lateral.

Esta circunstancia se presenta por ejemplo, en los polímeros susceptibles de absorber agua, tales como el poli(alcohol vinílico) y las poliamidas, entre otros. La temperatura de transición vítrea se desplaza a valores menores a medida que aumenta el contenido de agua, por el debilitamiento de las fuerzas intra e intermoleculares existentes en la macromolécula. Además, se suele atribuir al agua una relajación a bajas temperaturas en el intervalo entre -60°C y -100°C , originada por los enlaces de hidrógeno establecidos entre los segmentos de las cadenas y el agua²⁴.

3.2.3 RELAJACIONES EN POLÍMEROS CRISTALINOS

Los polímeros cristalinos presentan distintos estados de agregación en las cadenas macromoleculares, los cuales afectan a los posibles movimientos moleculares. En la región amorfa de estos polímeros los modos de movimiento no difieren mucho de los correspondientes a los polímeros amorfos. Pero además, y dependiendo de la morfología intrínseca de las muestras, pueden suceder otros tipos²⁵:

- movimientos cooperativos de las cadenas macromoleculares a lo largo de la longitud del cristalito. Las relajaciones a las que darán lugar estarán referidas al espesor laminar
- movimientos asociados con defectos, tales como grupos finales incorporados en el cristal o imperfecciones móviles en forma de defectos estructurales ("*kinks*"), los cuales se difunden a lo largo del eje de la cadena pudiendo también implicar movimiento de ésta
- movimientos asociados a detalles morfológicos, como pliegues de cadena, cizalla interlaminar o cizalla interfibrilar
- movimientos de partes restringidas de la cadena, es decir, movimientos locales como los que ocurren en la fase amorfa.

3.2.4 VARIACIÓN DE LAS RELAJACIONES CON LA FRECUENCIA

Las relajaciones son procesos cinéticos, de forma que dependen de la frecuencia de la deformación sinusoidal aplicada. Por ello los máximos de relajación se desplazan a temperaturas más altas conforme se aumenta la frecuencia de medida, como consecuencia de la activación térmica del proceso de relajación. De este modo, la variación con la temperatura del máximo de pérdidas, al cambiar la frecuencia, permite la determinación de la energía de activación para cada relajación. Así, las teorías de barrera o del estado de transición de Eyring constituyen la aproximación más simple para entender el efecto de la temperatura (o frecuencia) sobre la movilidad molecular. En tales teorías, la movilidad implica un proceso de relajación con una barrera de energía potencial separando diferentes estados, de tal modo que la relación entre la temperatura del máximo de la relajación y la frecuencia ν se puede expresar mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad [3.5]$$

en donde ΔH es la energía de activación del proceso de relajación. Sin embargo, la interpretación del proceso de relajación en la zona de la transición vítrea aplicando la expresión [3.5] no es satisfactoria, ya que las representaciones gráficas de $\ln \nu$ vs T^{-1} son rectas sólo en el caso de relajaciones secundarias, y curvas para la transición vítrea, salvo que el intervalo de frecuencias estudiado sea pequeño y esté en la zona de bajas frecuencias, en cuyo caso se obtienen líneas rectas de pendiente elevada. La dependencia con la temperatura y la frecuencia de la relajación principal (transición vítrea) puede describirse satisfactoriamente por una ecuación empírica propuesta por Williams, Landel y Ferry²⁶:

$$\log a_T = \log \frac{\tau_1}{\tau_0} = \log \frac{\nu_0}{\nu_1} = \frac{-C_1(T_1 - T_0)}{C_2 + (T_1 - T_0)} \quad [3.6]$$

de modo que los tiempos de relajación, τ , cambian en función del factor de desplazamiento a_T cuando la temperatura varía de T_0 a T_1 , siendo C_1 y C_2 constantes para un polímero dado, y cuyos valores más habituales¹, considerados "universales" son: $C_1 = 17.4$ y $C_2 = 51.6^\circ\text{C}$.

3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La determinación de las propiedades mecanodinámicas de los polímeros se ha llevado a cabo mediante un Analizador Térmico Mecanodinámico de Polymer Laboratories DMTA MK II, diseñado para la medida del módulo elástico complejo en función de la temperatura a varias frecuencias y también en función de la frecuencia a distintas temperaturas. El aparato²⁷ consta de un cabezal para sujeción de la probeta y variación de su temperatura, consola electrónica de medidas, módulo de control de la temperatura y ordenador para programar el método de medida, realizar los cálculos y representar los resultados.

La operación del instrumento se basa en el principio de medidas mecánicas mediante el método de oscilación sinusoidal forzada en tracción²⁸. La muestra de polímero se coloca en la cámara de calentamiento/enfriamiento del cabezal del equipo, mediante un sistema de mordazas, cuya geometría puede cambiarse dependiendo del modo de deformación. Una de las mordazas está unida a un transductor de desplazamiento y a un generador de ondas sinusoidales. Tanto el transductor de desplazamiento como el vibrador (generador de ondas) están colocados sobre una unidad móvil controlada por un motor, cuya función es mantener la probeta con una fuerza estática predeterminada para evitar que forme bucles. Además, junto a la probeta se encuentra un termopar de platino que actúa como sensor de temperatura. El barrido de temperaturas puede realizarse desde -150°C hasta 250°C , mediante un programa de calentamiento al que se superpone, por debajo de la temperatura ambiente, una corriente controlada de nitrógeno líquido.

El equipo puede trabajar²⁷ a diferentes frecuencias, entre 0.01 y 200 Hz, por lo cual la velocidad de calentamiento ha de adecuarse a las frecuencias de trabajo y al número de frecuencias que deseen medirse en cada barrido²⁹. En general, cuanto más bajas sean las frecuencias de trabajo y/o mayor número de éstas se midan en cada barrido, la velocidad de calentamiento ha de ser menor. Cuando se mide a una sola frecuencia y ésta no es inferior a 1 Hz, la velocidad de barrido puede elevarse para ganar tiempo y encontrar rápidamente la localización de las relajaciones.

Las medidas en tracción de filmes y fibras requieren la aplicación de una fuerza estática, que debe ser controlada separadamente. En el PL-DMTA existen dos opciones: bien se aplica una fuerza inicialmente y se mantiene constante mediante un servo-control, o bien la fuerza inicial se reduce automáticamente de acuerdo con la rigidez de la muestra, evitando la fluencia excesiva a altas temperaturas. La fuerza estática con que trabaja el aparato ha de calcularse en función de las dimensiones de la probeta y del módulo del material a temperatura ambiente. Un valor bajo provoca errores en las medidas, y tampoco es conveniente un valor demasiado elevado, ya que en este caso la intensidad de las relajaciones aumenta ligeramente aunque la localización de los máximos no sufra variación²⁹. No obstante, las variaciones de fuerza estática motivadas por las diferentes dimensiones de las probetas no afectan a los resultados finales.

El estudio de las propiedades viscoelásticas de los homopolímeros y copolímeros se ha llevado a cabo analizando diferentes muestras de los polímeros: filmes originales (Q y S), muestras templadas y muestras orientadas uniaxialmente con distintas relaciones de estirado, cuyas propiedades mecánicas se han analizado en el Capítulo 2 y cuya orientación se estudia en el Capítulo 4 de esta Memoria. Las dimensiones de las probetas oscilaron entre 0.3-0.5 mm² de sección y 11-15 mm de longitud para las planchas originales, mientras que para las muestras estiradas variaron entre 0.1-0.2 mm² de sección y 8-11 mm de longitud. Estas determinaciones se llevaron a cabo mediante un micrómetro manual y otro acoplado en un microscopio, para las medidas del espesor y del ancho de la probeta, respectivamente; mientras que la longitud se midió mediante un calibre digital. El módulo complejo y la tangente de pérdidas de cada muestra fueron determinados a las frecuencias de 3, 10 y 30 Hz, realizando un barrido de temperaturas desde -140°C hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Los valores de la energía de activación aparente de los diferentes procesos de relajación fueron calculados de acuerdo con una ecuación de tipo Arrhenius [3.5], considerando una precisión de $\pm 0.5^\circ\text{C}$ en la asignación de la temperatura del máximo de $\tan \delta$.

La temperatura a que aparecen los máximos de las relajaciones depende tanto de la frecuencia como de la variable elegida (E'' ó $\tan \delta$) para representar los resultados, lo cual hace necesario consignar estos datos en los resultados experimentales. Puesto que la

temperatura de transición vítrea puede determinarse mediante otras técnicas, se suelen expresar los resultados de las medidas mecanodinámicas en condiciones que proporcionen datos comparativos, es decir a frecuencias bajas (1 Hz, generalmente) y en función de máximos del módulo de pérdida, pues en estas condiciones la temperatura de transición vítrea obtenida es comparable con la que suministran las medidas calorimétricas. En cualquier caso, mediante calorimetría se determinan temperaturas de transición vítrea que pueden llegar a ser 15°C más bajas que las procedentes de medidas mecanodinámicas². Cuando se indica la energía de activación de la relajación, como es el caso de los resultados del presente trabajo, a partir del dato de la temperatura de relajación a una frecuencia puede determinarse la correspondiente a cualquier otra, de acuerdo con la ecuación [3.5]. Por ello, en la presentación de resultados se indicarán frecuencia, energía de activación y parámetro de medida. Este último será tan δ , de modo general, pues esta variable es la más directamente relacionada con el comportamiento viscoelástico de los polímeros, y está menos influenciada por los factores de forma y dimensiones de las probetas.

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS HOMOPOLÍMEROS

3.4.1.1 Poli(alcohol vinílico)

Los primeros antecedentes bibliográficos¹⁵ sobre las propiedades mecanodinámicas de PVAL pusieron de manifiesto la existencia de 5 relajaciones (α , β , γ , δ y ϵ , en orden decreciente de temperatura) y su dependencia con la cristalinidad. Las dos primeras relajaciones están relacionadas con movimientos en la fase cristalina del polímero, existiendo diferentes interpretaciones para la relajación β , pues se atribuye su origen tanto a la relajación de los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo existentes en la fase cristalina^{30,31} como a vibraciones anarmónicas torsionales alrededor del eje de la cadena¹⁵. La denominada γ se corresponde con la T_g del polímero, es decir, originada por movimientos microbrownianos de segmentos largos de cadena en las regiones amorfas. La relajación δ ha sido atribuida a movimientos de torsión locales en torno a los enlaces de la cadena principal, habiéndose observado la disminución de la intensidad de esta relajación al aumentar la cristalinidad. Por último, la relajación ϵ parece estar causada por la presencia de pequeñas cantidades de agua absorbida aunque puede ser observada en muestras sometidas a un proceso de secado. Se ha propuesto que es debida a movimientos de torsión locales de aquellos segmentos de cadena alrededor de los cuales las moléculas de agua absorbidas han roto los enlaces de hidrógeno.

La dependencia con la temperatura de las variables representativas del comportamiento viscoelástico (módulos de almacenamiento y de pérdida y desfase, E' , E'' y $\tan \delta$, respectivamente) para el PVAL estudiado en la presente Memoria se muestra en la Fig. 3.5. Se observan en $\tan \delta$ tres relajaciones viscoelásticas para PVAL-Q, a diferencia de las cinco comentadas previamente, pero ha de tenerse en cuenta el diferente método de preparación de las muestras, pues mientras en nuestro caso la película de PVAL-Q fue obtenida desde el estado fundido, aquéllas sobre las que se llevó a cabo el análisis mecanodinámico previamente publicado¹⁵ se prepararon a partir de disolución en agua a 90°C

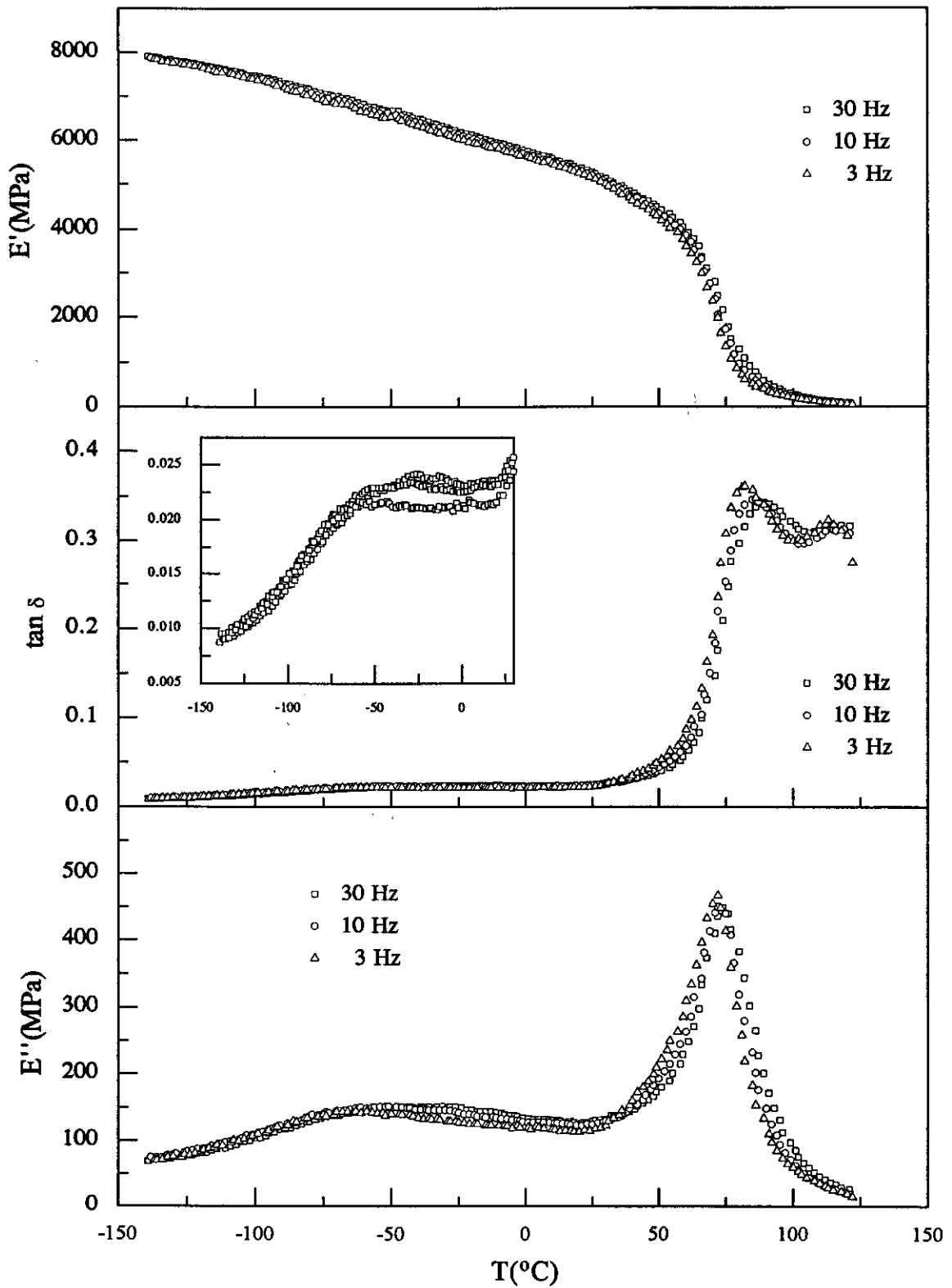


Fig. 3.5 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura a tres frecuencias (3, 10 y 30 Hz) para PVAL-Q.

y posterior evaporación de disolvente. PVAL-S, al igual que sucediese en las propiedades mecánicas, no ha podido analizarse, a consecuencia de su extremada fragilidad. Las relajaciones de la presente Memoria se han denominado α' , α y β , en orden decreciente de temperatura, optándose por denominar la relajación a mayor temperatura como α' , para dar uniformidad a la terminología de las relajaciones, tanto para los homopolímeros como para los copolímeros. Los resultados se recogen en la Tabla 3.1, en la cual se puede observar la intensidad correspondiente a cada relajación, que ha sido determinada tomando los valores máximos de $\tan \delta$ a la temperatura de la relajación. Se indican también los valores relativos de $\tan \delta$ (números entre paréntesis en la Tabla 3.1), los cuales se han obtenido dividiendo cada valor máximo por el correspondiente mínimo absoluto de $\tan \delta$, evitando de este modo la posible influencia sobre los resultados de factores de forma geométrica de las diferentes muestras analizadas. Así, la mayor intensidad corresponde a la relajación α ; un poco menos intensa resulta la relajación α' , y la relajación β es comparativamente muy poco intensa. A su vez, la Tabla 3.2 recoge los valores del módulo de almacenamiento para: a) la temperatura a la que ocurren las distintas relajaciones, b) en la zona en que el módulo de pérdida presenta el mínimo absoluto, c) a -130°C , y d) a una temperatura superior a la de transición vítrea.

La relajación α' se asigna a movimientos en la fase cristalina y se corresponde, por la temperatura a la que aparece con la denominada anteriormente¹⁵ β . Esta relajación sólo es nítida en $\tan \delta$ (Fig. 3.5) y no en E'' pues queda englobada en la región descendente de la T_g , dado que a estas temperaturas el módulo de almacenamiento es ya muy pequeño.

La relajación α se considera la transición vítrea del homopolímero debido a su intensidad y a la disminución tan acusada que experimenta el módulo de almacenamiento en esta región. Además, aparece a una temperatura próxima a la T_g calorimétrica. Esta temperatura marca el límite inferior de la movilidad de largo alcance de segmentos de cadena y por ello implica una barrera energética mayor que cualquier otra relajación secundaria del estado vítreo, de ahí el elevado valor de la energía de activación del proceso.

Tabla 3.1

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y los copolímeros totalmente hidrolizados, para ambos tratamientos. Los números entre paréntesis se refieren a los valores relativos (máx/mín) de $\tan \delta$

Muestra	f_{VAL}	T(°C)				$\tan \delta$				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
		γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-Q	1.00	-	-53.0	82.0	113.0	-	0.022 (2.41)	0.36 (40.0)	0.32 (35.9)	-	50	350	- ^a
PVAL-S	1.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	0.77	-	-22.5	48.0	-	-	0.046 (2.98)	0.18 (11.4)	-	-	120	>400	-
VAE-1-S	0.77	-	-18.0	59.5	-	-	0.037 (3.36)	0.12 (10.9)	-	-	80	>400	-
VAE-2-Q	0.72	-	-20.5	48.0	-	-	0.045 (2.99)	0.18 (11.8)	-	-	110	>400	-
VAE-2-S	0.72	-	-17.0	55.0	-	-	0.048 (4.00)	0.13 (11.1)	-	-	140	>400	-
VAE-3-Q	0.62	-125.0	-28.5	45.5	-	0.020 (1.02)	0.050 (2.59)	0.18 (9.3)	-	25	85	>400	-
VAE-3-S	0.62	-125.0	-31.0	49.5	-	0.020 (1.21)	0.040 (2.50)	0.12 (7.4)	-	25	80	>400	-
PE-Q	0.00	-122.0	-8.0 ^b	37.5	-	0.046 (1.40)	0.133 (4.02) ^b	0.25 (7.5)	-	60	230	105	-
PE-S	0.00	-121.5	-12.5	37.5 ^b	-	0.044 (1.22)	0.081 (2.26)	0.16 (4.4) ^b	-	60	240	-	-

^a No se observan los valores máximos de $\tan \delta$ a las tres frecuencias

^b Asignación tentativa en el punto de inflexión

Tabla 3.2

Valores del módulo de almacenamiento (E' , 3 Hz) en las temperaturas de las distintas relajaciones, en la temperatura del mínimo absoluto de E'' , en la zona de bajas temperaturas (-130°C) y a temperatura superior a la T_g de los homopolímeros y los copolímeros totalmente hidrolizados

Muestra	f_{VAL}	E' (MPa)				E' (MPa) (en E''_{min})	$E'_{-130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
		γ	β	α	α'			
PVAL-Q	1.00	-	6515	610	86	5260	7765	785
PVAL-S	1.00	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	0.77	-	5640	1065	-	3795	8145	500
VAE-1-S	0.77	-	5175	1245	-	3825	7325	715
VAE-2-Q	0.72	-	5230	835	-	3565	7020	335
VAE-2-S	0.72	-	4845	1380	-	3670	6615	625
VAE-3-Q	0.62	7020	4525	740	-	2720	7105	285
VAE-3-S	0.62	7745	4945	1155	-	3330	7815	600
PE-Q	0.00	3330	565	89	-	-	3685	26 ^a
PE-S	0.00	3835	920	205	-	-	4430	32 ^b

^a A 62°C (última temperatura medida)

^b A 75°C (última temperatura medida)

Por último, en la Fig. 3.5 (escala ampliada a baja temperatura) se distingue la relajación β , cuyo origen no está completamente esclarecido, pues hay autores que la atribuyen, como se ha comentado con anterioridad, al movimiento de los puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y las moléculas de agua^{32,33} y otros que no la consideran debida al agua³⁴. La energía de activación de esta relajación (50 kJ/mol) es muy inferior a la de las otras dos relajaciones debido a que el movimiento de las macromoléculas a estas temperaturas (y a estas frecuencias) está muy impedido y sólo pueden llevarse a cabo aquéllos que requieran una energía pequeña.

3.4.1.2 Polietileno

Para el PE se han descrito cuatro relajaciones, α' , α , β y γ en orden decreciente de temperatura. Las dos primeras se originan por movimientos en la fase cristalina, siendo de tipo translacional para la relajación α' y de tipo vibracional para la α . La relajación β se atribuye a movimientos en la región interfacial; y por último la relajación γ es consecuencia de movimientos de tipo manivela de los grupos metilénicos, cuyo mecanismo se han comentado previamente en el apartado 3.2 de esta Memoria.

La Fig. 3.6 muestra el comportamiento viscoelástico del PE, para ambos tratamientos Q y S a la frecuencia de 3 Hz. En ella se observan tres de las relajaciones previamente descritas para este polímero: α , β y γ , en orden decreciente de temperatura. La relajación de la región cristalina, α , no se aprecia como máximo en la muestra S cuando se representa $\tan \delta$, y el valor del módulo de almacenamiento a esta temperatura es muy pequeño (en E'' la relajación queda englobada en la β y aparece como un hombro), puesto que el PE analizado es de baja densidad. Por el contrario, la relajación β debido al contenido interfacial se observa como máximo en la variación de E'' con la temperatura, mientras que en $\tan \delta$, sólo aparece como un hombro previo a la relajación α . Por último, en la región de bajas temperaturas aparece la relajación γ provocada por el movimiento de los grupos metilénicos.

Los valores del módulo de almacenamiento en todo el intervalo de temperatura analizado son superiores para el tratamiento S que para el Q, ya que el proceso de enfriamiento lento desde el fundido ha permitido el mejor desarrollo de las entidades

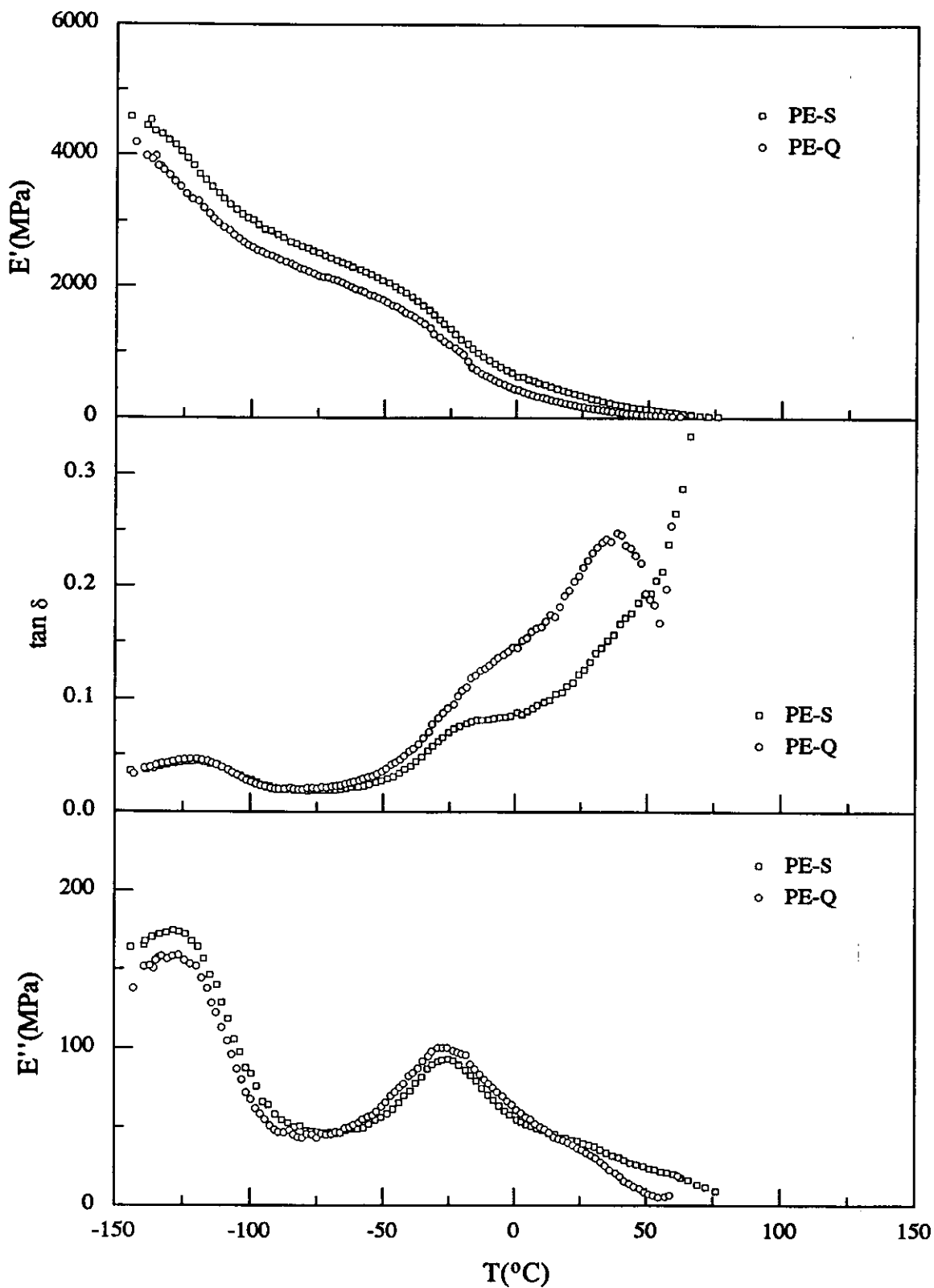


Fig. 3.6 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura a 3 Hz para PE-S y PE-Q

cristalinas. Los valores numéricos se hallan en las Tablas 3.1 y 3.2.

El efecto de la frecuencia de medida sobre las relajaciones viscoelásticas de los homopolímeros se ha representado en la Fig. 3.5, observándose el desplazamiento de los máximos del desfase y del módulo de pérdida a temperaturas mayores al aumentar la frecuencia. Aplicando la ecuación de Arrhenius [3.5] al desplazamiento de la temperatura de la relajación con la frecuencia, se han representado los mapas (Fig. 3.7) de los diferentes procesos de relajación de los homopolímeros, determinándose las energías de activación aparentes (Tabla 3.1) a partir de la pendiente de las rectas de dicha figura. El cálculo de la energía de la relajación α' del PVAL no ha sido posible, pues únicamente se veía nítidamente el máximo del desfase dos frecuencias. Las rectas correspondientes a las relajaciones α y β de PVAL-Q tienen de coeficiente de correlación 0.995 y 0.998 respectivamente, y de ellas se obtienen las correspondientes energías de activación, $\Delta H_{\alpha} = 350 \pm 80$ y $\Delta H_{\beta} = 50 \pm 4$ kJ mol⁻¹. En PE-Q se han encontrado para las tres relajaciones, α , β , γ , unos coeficientes de correlación de 0.994, 0.997, 0.999 respectivamente, y unas energías de activación de $\Delta H_{\alpha} = 105 \pm 10$, $\Delta H_{\beta} = 230 \pm 60$, $\Delta H_{\gamma} = 60 \pm 12$ kJ mol⁻¹. Por último, para PE-S el valor del coeficiente de correlación hallado es 0.999 para ambas relajaciones β y γ ; las energías de activación calculadas son 240 ± 60 para el proceso de relajación β y 60 ± 12 para la relajación γ ; no se pudo estimar la energía de activación de la relajación α porque ésta no se observaba nítidamente.

Los valores de la energía de activación coinciden con los aceptados habitualmente para PE³⁵⁻³⁷. En el caso de la relajación β su localización coincide muy bien con otros resultados^{35,36}, así como los valores de energía de activación determinados tanto por medidas mecanodinámicas³⁵ (265 kJ mol⁻¹) como medidas dieléctricas³⁷ (242 kJ mol⁻¹).

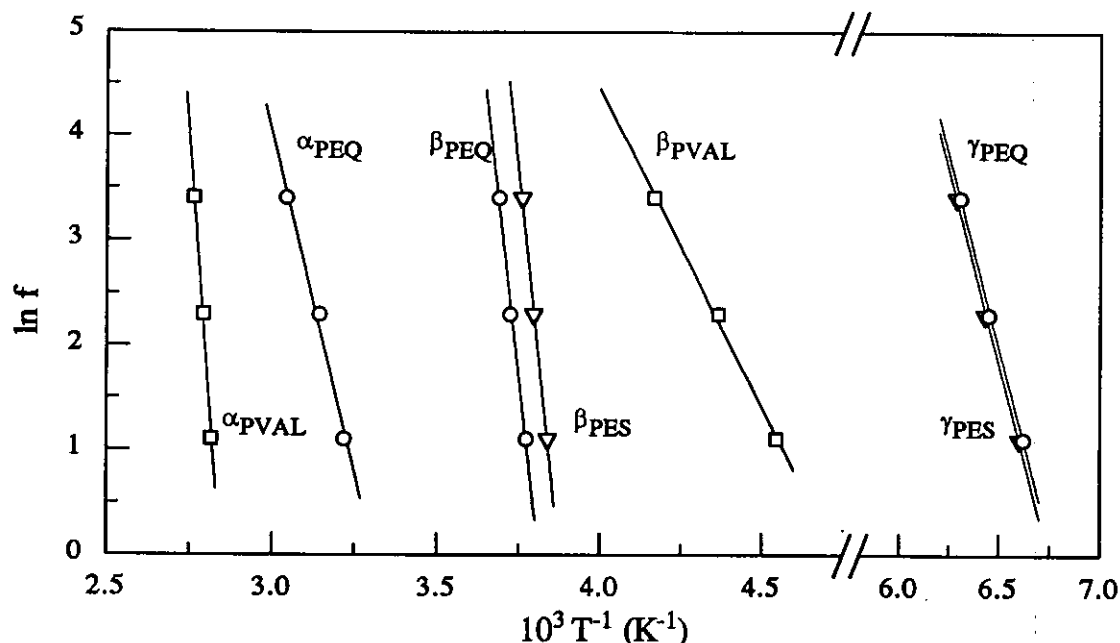


Fig. 3.7 Mapas de relajación para las muestras de PVAL-Q, PE-Q y PE-S.

3.4.2 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS

Los copolímeros VAE estudiados exhiben dos relajaciones³⁹, α y β , en torno a 50 y -20°C , respectivamente, como se visualiza en las Figs. 3.8, 3.9 y 3.10. Además, VAE-3, el copolímero con mayor contenido en etileno, también presenta una débil relajación γ como consecuencia del movimiento de los grupos metilénicos, la cual no es visible en VAE-1 ni en VAE-2. La observación de estas relajaciones mejora los resultados encontrados para copolímeros de composiciones análogas⁴⁰ a los aquí analizados, donde únicamente se ponía de manifiesto la relajación correspondiente a la transición vítrea del sistema. La relajación denominada α' en PVAL no se observa claramente en ninguno de los copolímeros, sino que tras la relajación α los valores de $\tan \delta$ aumentan considerablemente sin llegar a mostrar un máximo. Los resultados numéricos se detallan en las Tablas 3.1 y 3.2, junto con los de los correspondientes homopolímeros, y a continuación se discute separadamente cada relajación.

Aplicando la ecuación de Arrhenius [3.5] al desplazamiento de la temperatura de la relajación con la frecuencia, se han determinado las energías de activación aparentes (Tabla 3.1) de los diferentes procesos de relajación expuestos.

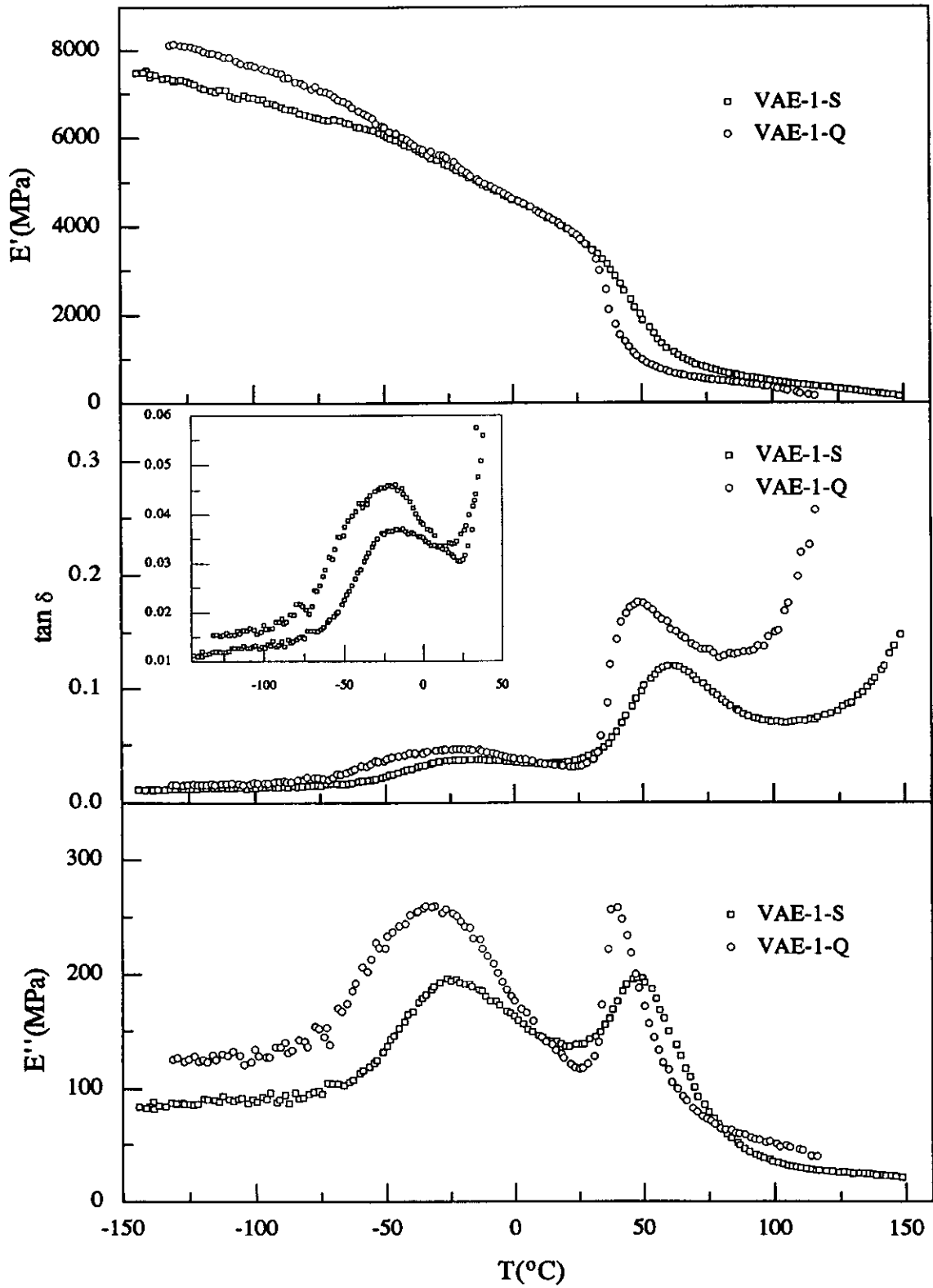


Fig. 3.8 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura a 3 Hz para VAE-1-S y VAE-1-Q.

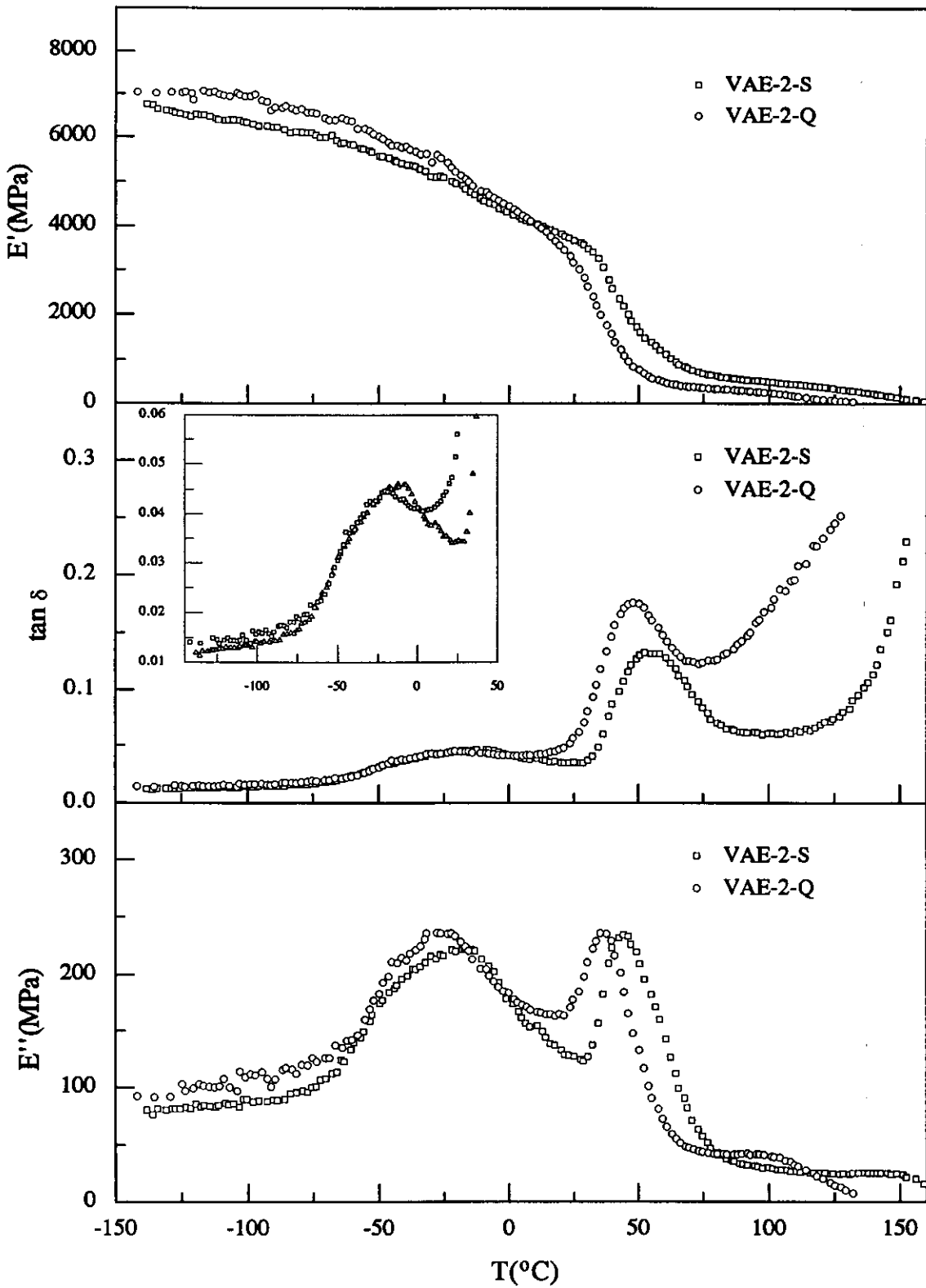


Fig. 3.9 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura a 3 Hz para VAE-2-S y VAE-2-Q.

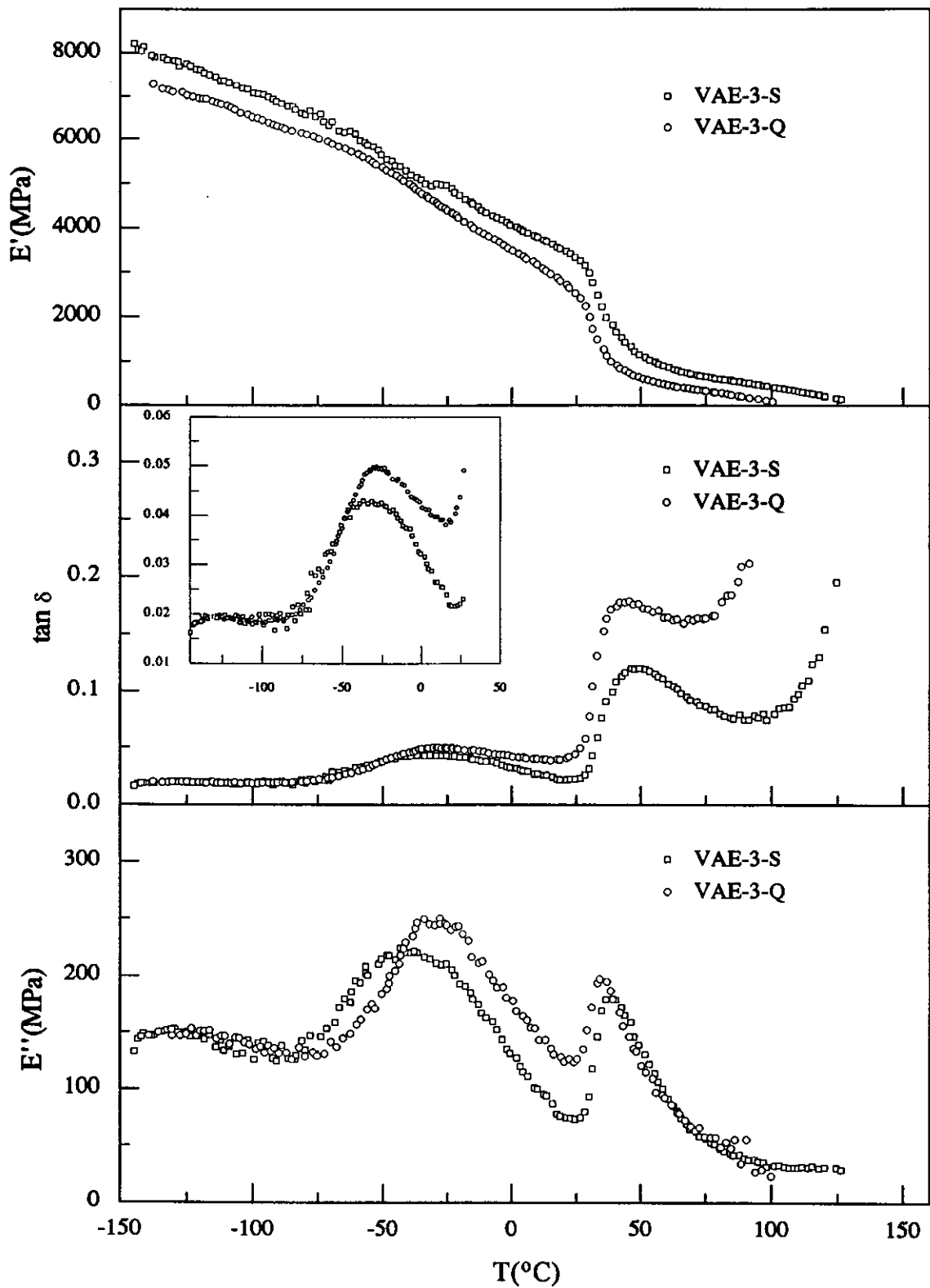


Fig. 3.10 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura a 3 Hz para VAE-3-S y VAE-3-Q.

3.4.2.1 Relajación α

La relajación α se considera (como para el PVAL) la transición vítrea de los copolímeros, debido a su intensidad, al acusado descenso que experimenta el módulo de almacenamiento en esta región y al elevado valor de la energía de activación de este proceso (en todos los casos superior a 400 kJ mol^{-1}), consecuencia del movimiento cooperativo de segmentos grandes de las cadenas. Cabe señalar, además, que el valor de la temperatura de la relajación α es similar al de la T_g determinada por medidas calorimétricas, circunstancia no habitual, pues la temperatura obtenida mediante el análisis mecanodinámico suele ser sensiblemente superior a la hallada por medidas calorimétricas². La intensidad de esta relajación para VAE-1 y VAE-2 es similar, como se muestra en la Tabla 3.1, y en ambos casos sensiblemente superior a la de VAE-3. A la vez, en dicha Tabla puede observarse que para un mismo copolímero, la intensidad en el máximo de $\tan \delta$ es mayor para el tratamiento térmico Q, pues los movimientos en la transición vítrea están asociados a la región amorfa del copolímero y el porcentaje de ésta es superior en las muestras Q.

La Tabla 3.1 pone de manifiesto la dependencia de la localización de la relajación α con el contenido de alcohol vínlico, desplazándose a temperaturas más elevadas a medida que aquél aumenta. Este efecto es más visible para las muestras S, pues VAE-1-Q y VAE-2-Q presentan la misma T_g . Aunque el intervalo de composiciones estudiado no es muy amplio, los valores se han ajustado tentativamente a la ecuación de Gordon⁴¹, resultando una buena aproximación para las muestras S y una no tan buena para las muestras Q, como ilustra la Fig. 3.11.

Las Figs. 3.8, 3.9 y 3.10 ponen de manifiesto que la relajación α para las muestras S es más ancha que para las muestras Q, y está desplazada hacia temperaturas más altas, dado que la mayor cristalinidad de las muestras S implica unas mayores restricciones de movilidad, las cuales provocan un ensanchamiento de la distribución de los tiempos de relajación.

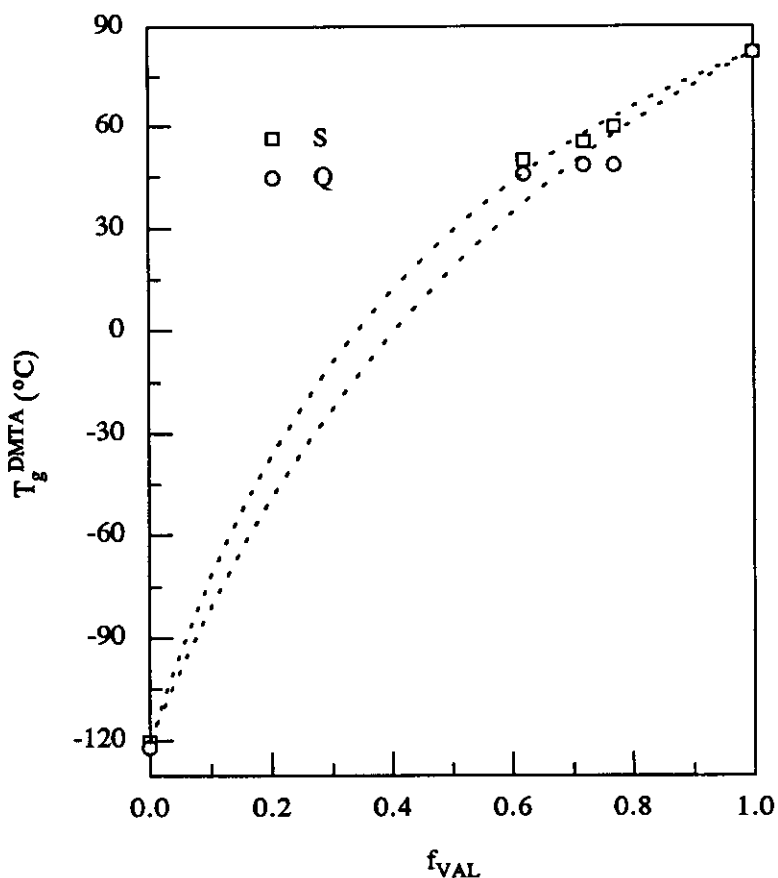


Fig. 3.11 Variación de la temperatura de transición vítrea con la composición. Las líneas punteadas indican el ajuste a la ecuación de Gordon⁴¹.

3.4.2.2 Relajación β

La relajación β de los copolímeros VAE no parece tener el mismo origen que la denominada así para PVAL-Q (a pesar de ser el alcohol vinílico la cunidad mayoritaria en estos copolímeros), sino que su localización y, en menor medida, su energía de activación apuntan su relación con el contenido interfacial³⁹, tal y como sucede en la relajación β del PE. Esta interpretación no coincide con la dada anteriormente⁴² para estos copolímeros, pues la atribuyen al movimiento de la fase amorfa con contenido de agua, resultando casi inapreciable para las muestras sometidas a un proceso de secado; dicha publicación⁴² no aporta resultados de la frecuencia a la que se realizó el análisis ni de la energía de activación que inicia el proceso. La disminución de la intensidad de esta relajación para las muestras secas se discutirá en el apartado 3.4.3.3.

En todos los casos se trata de una relajación sumamente ancha, y, al igual que sucede en la transición vítrea, la intensidad de esta relajación para VAE-1 y VAE-2 es análoga, siendo algo menos intensa en VAE-3.

3.4.2.3 Relajación γ

En VAE-3 (para ambos tratamientos térmicos) se observa una relajación adicional a -125°C (Tabla 3.1). Su ubicación y su baja energía de activación (25 kJ mol^{-1}) son características de la relajación γ , la cual se atribuye al movimiento de las unidades metilénicas; dado que VAE-3 es el copolímero con mayor contenido en etileno, las secuencias metilénicas alcanzan un tamaño suficiente en la zona amorfa para que esta relajación sea apreciable, a diferencia de los otros dos copolímeros con menor cantidad de etileno. Debido a que, incluso en VAE-3, la cunidad mayoritaria es el alcohol vinílico, la intensidad de esta relajación es sumamente pequeña.

3.4.2.4 Módulos de almacenamiento

Los módulos de almacenamiento de los copolímeros sufren un acusado descenso en la región de la transición vítrea, análogamente al caso del PVAL. A muy bajas temperaturas, en estado vítreo el movimiento de las cadenas macromoleculares se encuentra congelado. Por ello, los copolímeros presentan unos valores de módulo, $E'_{-130^{\circ}\text{C}}$, elevados, similares en magnitud a los del PVAL. A medida que aumenta la temperatura, es posible una movilidad parcial en las cadenas, origen de las relajaciones γ (VAE-3) y β (en los tres copolímeros), y se observa un descenso gradual del módulo de almacenamiento. Cabe destacar que a temperaturas inferiores a 0°C los copolímeros VAE-1-Q y VAE-2-Q presentan unos valores superiores a los correspondientes VAE-1-S y VAE-2-S (Figs. 3.8 y 3.9) a diferencia de lo que sucede en PE y VAE-3, donde las muestras con tratamiento S presentan unos módulos más elevados. En principio, es de esperar que las muestras S presenten mayores valores del módulo, como consecuencia de su mayor cristalinidad y/o perfección de sus cristalitos. El hecho de que se observe el comportamiento contrario en VAE-1 y VAE-2 no sabemos si es característico de altos contenidos en alcohol vinílico, pues, como se ha comentado, no ha sido posible realizar las medidas en PVAL-S. Es de destacar, sin embargo, que a

temperaturas superiores a 0°C las muestras VAE-1-S y VAE-2-S también presentan módulos superiores a las correspondientes Q. Finalmente, a temperaturas superiores a la relajación α los tres copolímeros exhiben una resistencia mecánica mucho mayor a la del PE, tal como sucede en PVAL.

3.4.3 EFECTO DEL AGUA Y DEL TEMPLADO EN EL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS

Para lograr un esclarecimiento más completo de las diferentes relajaciones de los copolímeros, se procedió al secado de las muestras en un desecador a vacío, a 80°C durante 10 horas, dejando descender lentamente la temperatura hasta ambiente y manteniendo el vacío durante 12 horas, hasta el momento de las medidas mecanodinámicas. Dado que las T_g de los copolímeros son inferiores a esta temperatura de secado, se va a producir un doble efecto: por una parte se produce la eliminación de la pequeña cantidad de agua absorbida (inferior al 3%, Capítulo 1) y por otra se provoca un templado de las muestras. Como consecuencia de este proceso, aparecen dos nuevas relajaciones: una a temperaturas superiores a la T_g , α' , y otra a temperaturas inferiores a la relajación β , que se denominó β' para diferenciarla de la relajación γ de los grupos metilénicos.

3.4.3.1 Relajación α'

Esta relajación se observó en el PVAL-Q, aunque no en los copolímeros, pero tras el proceso de templado y secado de dichos copolímeros a 80°C se detecta en todos ellos, aunque únicamente en las muestras con tratamiento térmico Q y no en las del S, para las cuales los valores de $\tan \delta$ aumentan tras sobrepasar la T_g pero no presentan máximo. A la vista de los resultados (Tabla 3.3 y Figs. 3.13, 3.14) se deduce que las muestras Q permiten la suficiente movilidad en la fase cristalina como para que se observe la relajación α' mientras que no sucede así en las S, dado que el templado favorece el perfeccionamiento de la fase cristalina y por ello se imponen unas mayores restricciones al movimiento, de forma que esta relajación sucedería a temperaturas más elevadas, en las que los copolímeros no tienen la suficiente consistencia mecánica para que se puedan medir en el analizador mecanodinámico con las mordazas de tracción.

La relajación α' disminuye su intensidad a medida que es menor el contenido en alcohol vinílico, como era de esperar. Su localización está influenciada también por el contenido de cunidad mayoritaria, desplazándose a temperaturas menores a medida que dicho contenido disminuye. El cálculo de la energía de activación aparente no ha sido posible, pues no se observan los valores máximos de $\tan \delta$ para las tres frecuencias medidas.

Tabla 3.3

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y los copolímeros secados y templados, para ambos tratamientos. Los números entre paréntesis se refieren a los valores relativos (máx/mín) de $\tan \delta$

Muestra	T(°C)					tan δ					ΔH (kJ mol ⁻¹)				
	γ	β'	β	α	α'	γ	β'	β	α	α'	γ	β'	β	α	α'
PVAL-Q	-	-	-58.5	84.5	-	-	-	0.023(2.07)	0.24(22.00)	-	-	-	62	>400	-
PVAL-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	-	-47.5	-7.0	83.0	130.5	-	0.027(1.94)	0.030(2.09)	0.11(8.01)	0.17(12.1)	-	96	130	>400	- ^a
VAE-1-S	-	-54.5	-7.0	75.5	-	-	0.028(1.43)	0.035(1.79)	0.12(6.03)	-	-	75	95	>400	-
VAE-2-Q	-	-57.5	-6.5	79.5	120.5	-	0.027(1.80)	0.036(2.35)	0.11(7.49)	0.15(10.1)	-	75	110	>400	- ^a
VAE-2-S	-	-53.5	-7.5	74.5	-	-	0.031(1.52)	0.034(1.63)	0.11(5.29)	-	-	81	122	>400	-
VAE-3-Q	-112.0	-54.5	-10.0	72.0	98.5	0.036(1.07)	0.042(1.24)	0.055(1.62)	0.13(3.91)	0.15(4.28)	46	92	115	>400	- ^a
VAE-3-S	-114.5	-63.5	-14.5	65.0	-	0.025(1.11)	0.029(1.30)	0.041(1.84)	0.11(4.76)	-	66	71	115	>400	-
PE-Q	-122.0	-	-8.0 ^b	37.5	-	0.046(1.40)	-	0.133(4.02)	0.25(7.52)	-	60	-	230	105	-
PE-S	-120.5	-	-12.5	37.5 ^b	-	0.044(1.22)	-	0.081(2.26)	0.16(4.36) ^b	-	62	-	240	-	-

^a No se observan los valores máximos de $\tan \delta$ a las tres frecuencias

^b Asignación tentativa en el punto de inflexión

3.4.3.2 Relajación α

La relajación α es la transición vítrea de los copolímeros secados y templados. El mayor perfeccionamiento de la fase cristalina originado por el proceso de templado conlleva la pérdida de movilidad, de forma que la intensidad relativa de esta relajación disminuye en los tres copolímeros para ambos tratamientos térmicos, como se deduce de la comparación de los resultados expuestos en las Tablas 3.1 y 3.3, dado que la transición vítrea está asociada fundamentalmente a la fase amorfa del sistema. En dichas Tablas se observa, igualmente un gran desplazamiento a temperaturas superiores de esta relajación en el caso de las muestras secadas y templadas.

La temperatura de la relajación α se desplaza a valores superiores y su intensidad es mayor a medida que aumenta el contenido de alcohol vínlico, para ambos tratamientos, pero sorprendentemente el efecto del templado y secado es más acusado para las muestras con tratamiento Q, presentando éstas unos valores superiores a los hallados para el mismo copolímero con tratamiento S. Aparentemente, los cristalitos más pequeños e imperfectos, pero probablemente en mayor número, de los copolímeros enfriados rápidamente desde el fundido, imponen unas restricciones mayores sobre la fase amorfa que los cristalitos más perfectos formados lentamente, como se ha observado con anterioridad para el polipropileno¹.

Al igual que en los copolímeros originales, se procedió al ajuste tentativo de los valores a la ecuación de Gordon (Fig. 3.15), resultando una buena aproximación para ambos tratamientos.

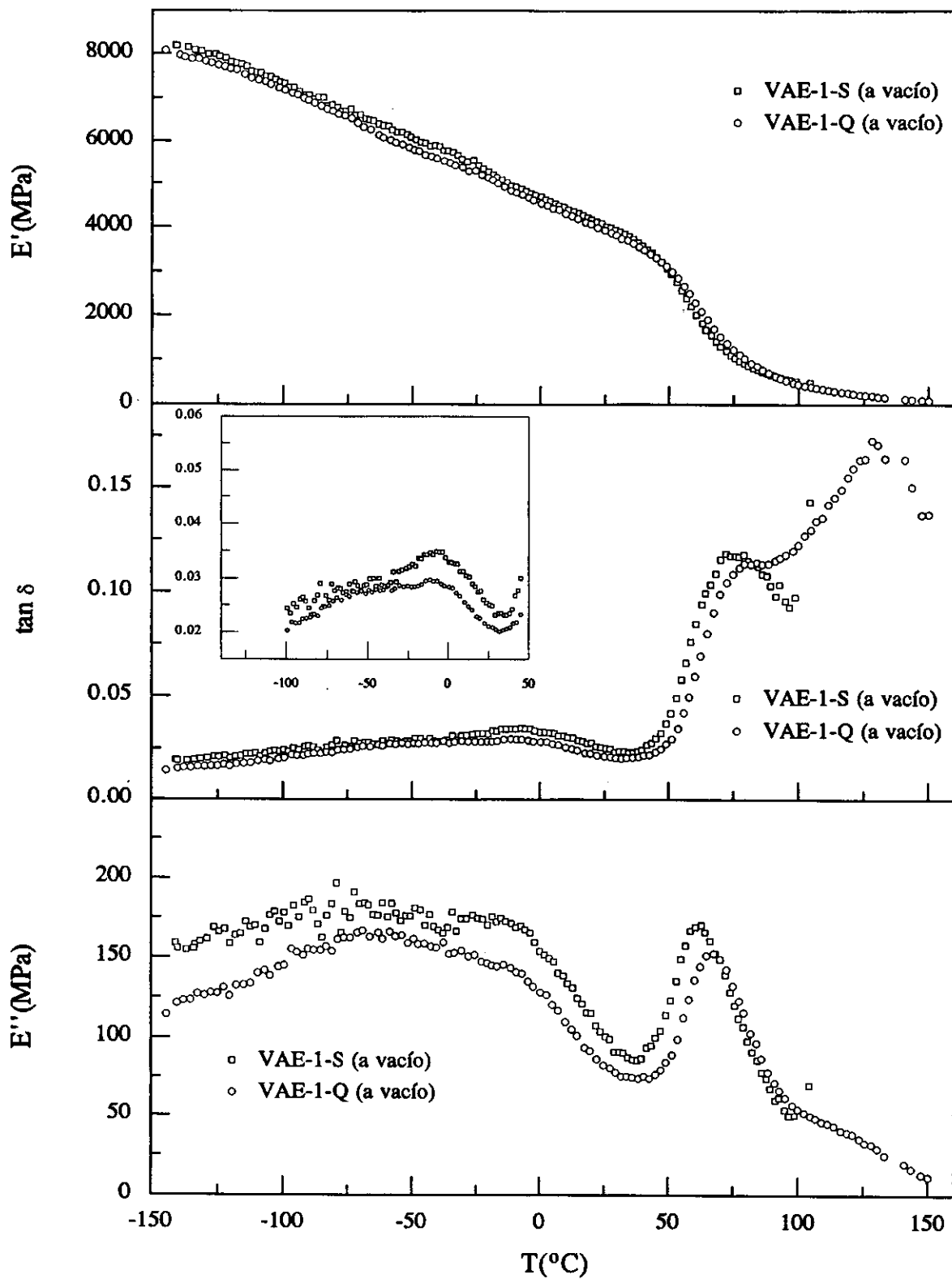


Fig. 3.12 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-1-S y VAE-1-Q secados a vacío a 80°C.

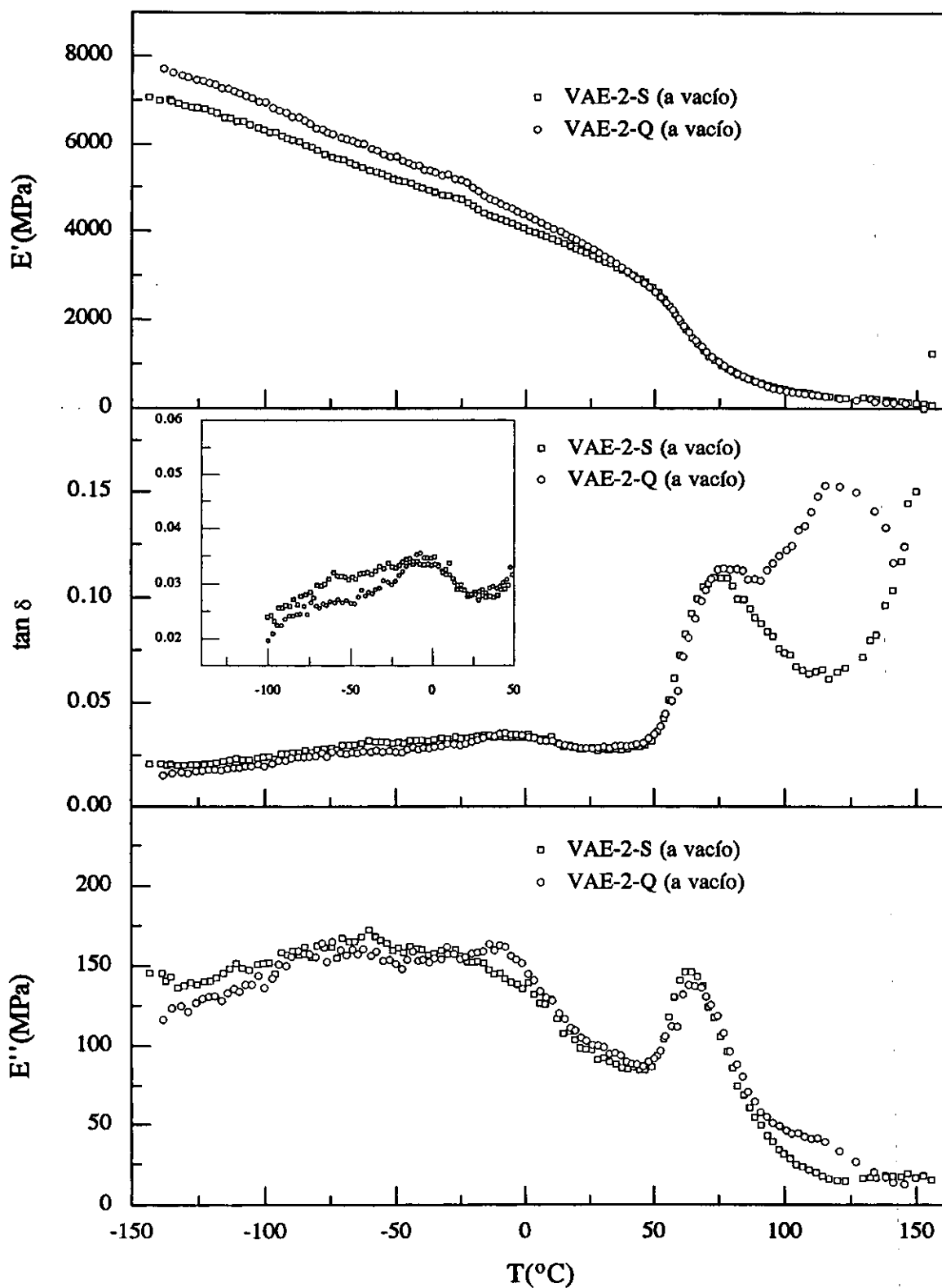


Fig. 3.13 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-2-S y VAE-2-Q secados a vacío a 80°C.

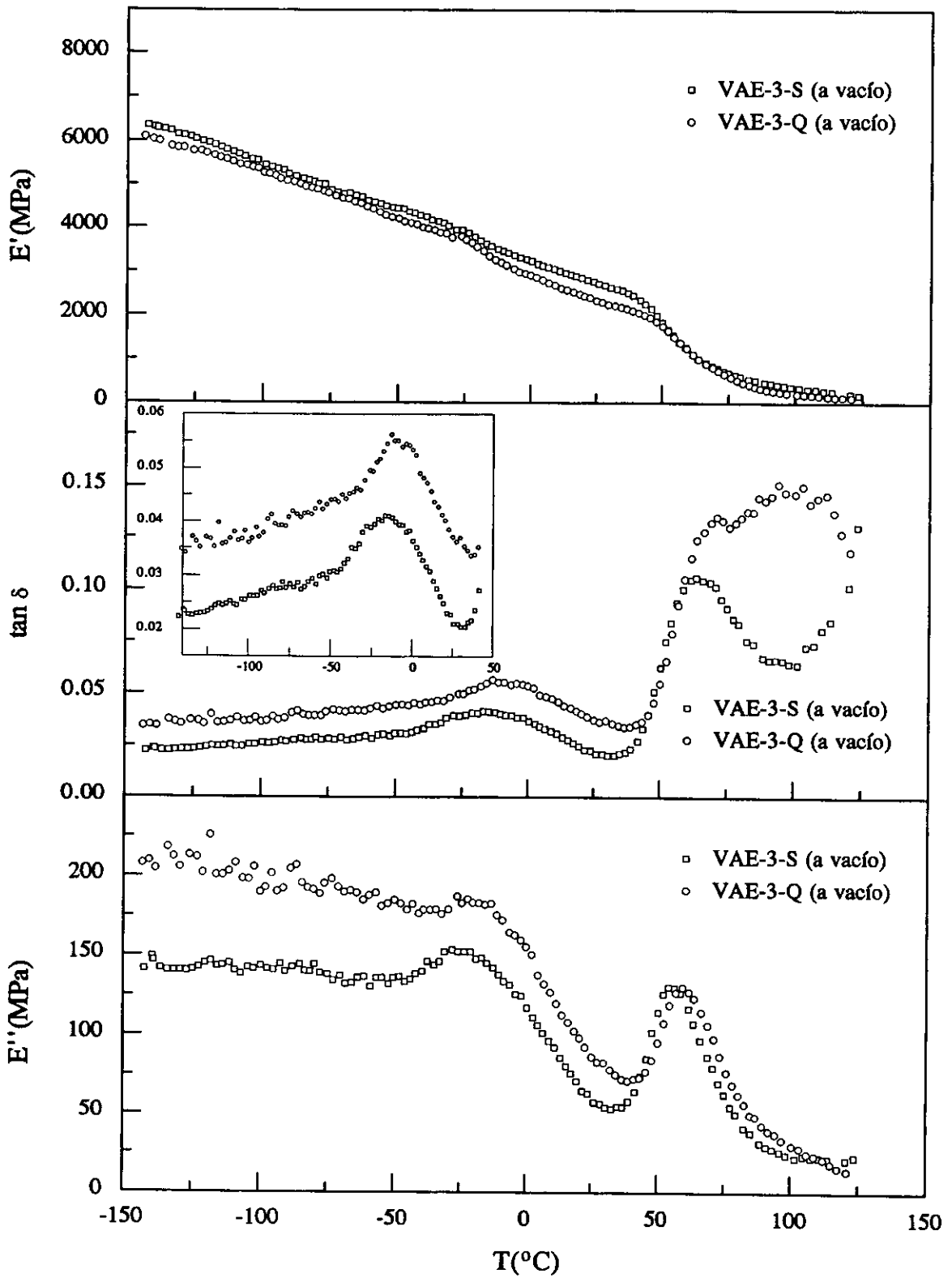


Fig. 3.14 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-3-S y VAE-3-Q secados a vacío a 80°C .

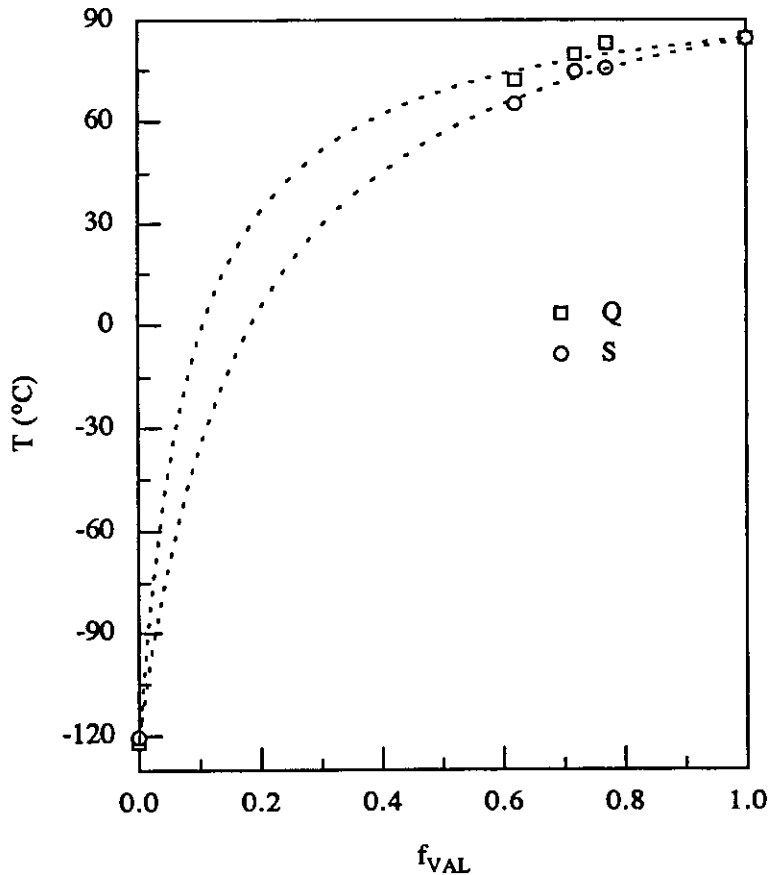


Fig. 3.15 Variación de la temperatura de transición vítrea con la composición. Las líneas punteadas indican el ajuste a la ecuación de Gordon.

3.4.3.3 Relajación β

La relajación β de los copolímeros VAE (asociada al movimiento en la región interfacial) experimenta un desplazamiento a temperaturas mayores como consecuencia del proceso de templado, pues éste reduce el contenido interfacial. También se observa (Tabla 3.1 y Tabla 3.3) una disminución tanto de la anchura como de la intensidad de la relajación en relación con los copolímeros sin templar. En estas últimas muestras, la relajación β aparece solapada con la β' que se encuentra a las temperaturas más bajas. Por otra parte, el templado produce una mejora de la fase cristalina, al reducir la región interfacial, y como consecuencia disminuye la intensidad de la relajación β , como demuestran los resultados de la Tabla 3.3.

3.4.3.4 Relajación β'

Esta relajación se hace patente en los copolímeros VAE templados y secos, aunque puede que en las muestras originales estuviera enmascarada con la relajación β ; ahora, con el mayor impedimento de movilidad en la región interfacial y el subsiguiente desplazamiento a temperaturas superiores de la relajación β , puede apreciarse mejor esta relajación β' . Su origen no está del todo esclarecido, y por ello se procedió al análisis de diferentes muestras de PVAL-Q, para observar la evolución de dicha relajación con los distintos tratamientos. Uno de ellos fue la introducción de una probeta en agua durante cinco días, de forma que los puentes de hidrógeno intra e intermoleculares entre los grupos hidroxilo procedentes del alcohol vinílico fuesen reemplazados por enlaces del mismo tipo pero con moléculas de agua. Otro consistió en someter una probeta a numerosos procesos de secado. La Fig. 3.16 muestra los resultados comparativos, observándose que la relajación a más baja temperatura se desplaza a temperaturas inferiores a -100°C para la muestra introducida en agua, mientras que no parece vislumbrarse en aquélla sometida a repetidos vacíos, aunque sí en la muestra secada una vez. Estas circunstancias ponen de manifiesto que la relajación β' está provocada por los grupos $-\text{OH}$ y que el agua favorece el movimiento, puesto que reemplaza enlaces de hidrógeno fuertes por otros más lábiles.

3.4.3.5 Relajación γ

Como sucedía en las muestras originales, la relajación γ sólo se aprecia, y con muy poca resolución para el copolímero VAE-3 templado. Esta relajación se ha desplazado a temperaturas superiores por el efecto del templado y, además, el aumento considerable de la energía de activación aparente indica que el proceso está más impedido, debido a la mayor restricción de movimientos del sistema.

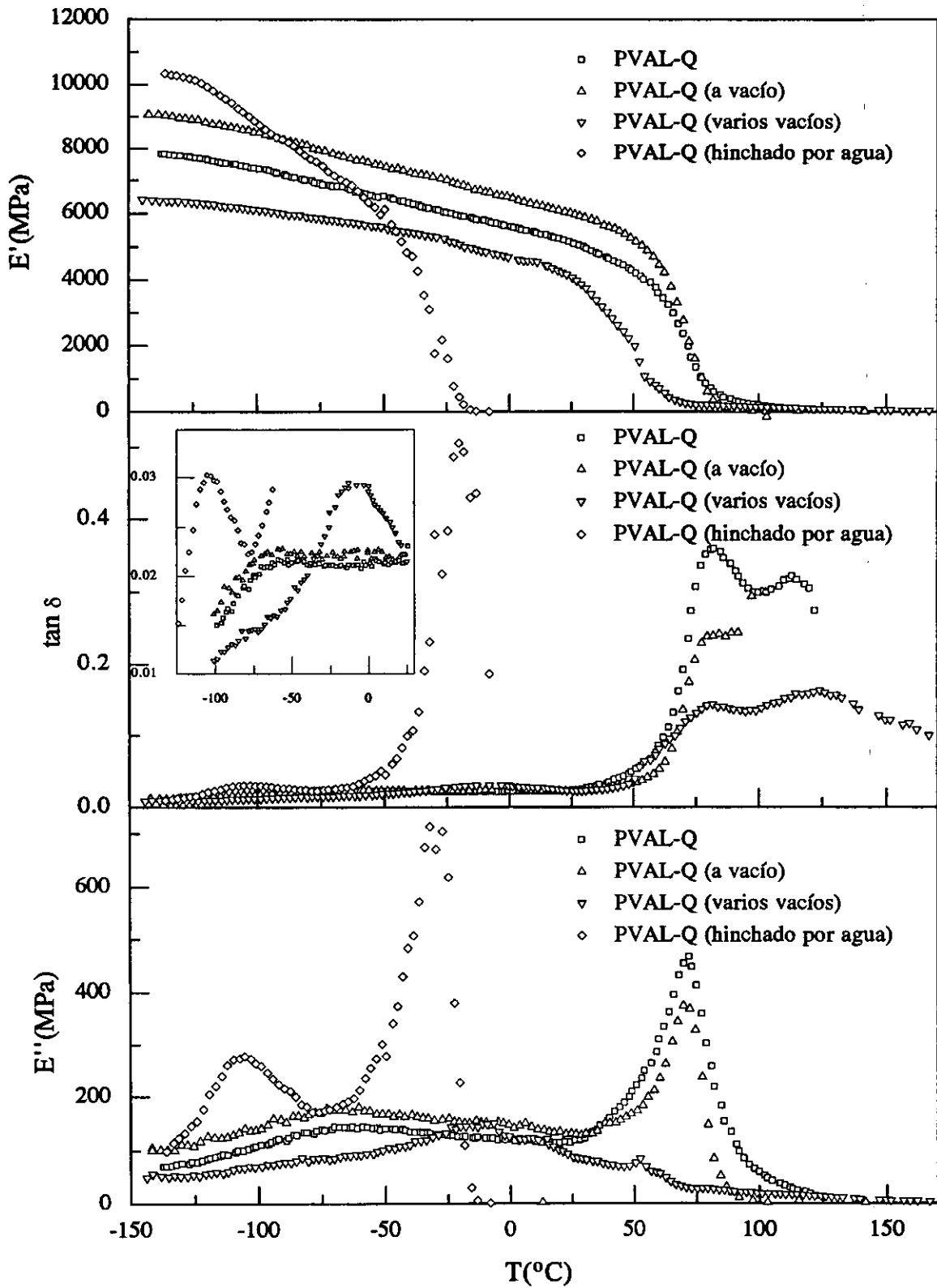


Fig. 3.16 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para muestras de PVAL-Q con distintos tratamientos.

3.4.3.6 Módulos de almacenamiento

Los módulos de almacenamiento presentan unos valores similares a aquéllos exhibidos por los copolímeros sin templar o incluso, en la mayoría de los casos, inferiores, debido a la relajación de las tensiones que ha tenido lugar al someter a los copolímeros a un proceso de calentamiento a temperaturas superiores a la T_g (Tabla 3.4).

3.4.4 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS CON DIFERENTE CONTENIDO DE GRUPOS ACETATO RESIDUALES

Los copolímeros analizados en este apartado presentan, al igual que VAE-2 (copolímero de composición análoga en alcohol vinílico), dos claras relajaciones, α y β , en orden decreciente de temperatura. El origen de ambas relajaciones es similar al de las relajaciones de VAE-2, presentando ahora una serie de características específicas, detalladas a continuación.

3.4.4.1 Relajación α

La relajación α es la transición vítrea de los copolímeros y en la región en la que tiene lugar puede observarse un descenso acusado del módulo de almacenamiento, como se visualiza en las Figs. 3.9, 3.17 y 3.18. Además en dichas Figs. se observa que es la relajación más intensa. Sus valores numéricos se detallan en la Tabla 3.5. Tales valores ponen en evidencia que VAE-2 y VAEAc-1, para ambos tratamientos, presentan una intensidad análoga, mientras que para el copolímero VAEAc-2 la intensidad es considerablemente superior. A pesar de que el contenido de grupos acetato es muy pequeño (inferior al 3%) la intensidad de la transición vítrea del sistema es sensible a dicho contenido residual, y puesto que la relajación α está asociada fundamentalmente a la fase amorfa del sistema, ésta se ve modificada por la existencia de un mayor número de grupos acetato en el copolímero, que como vimos anteriormente, se refleja en una disminución de la cristalinidad. Además, su localización también se ve afectada por los grupos acetato, desplazándose a temperaturas inferiores al aumentar el contenido residual de aquéllos.

3.4.4.2 Relajación β

La procedencia de esta relajación para los copolímeros VAE se asocia con los movimientos existentes en la región interfacial y es extrapolable a estos copolímeros con pequeño contenido de grupos acetato. De igual forma que sucedía en VAE-2 (Fig.3.8), esta relajación es sumamente ancha para VAEAc-1 y VAEAc-2, independientemente del tratamiento térmico impuesto. La localización de esta relajación es semejante para VAE-2

Tabla 3.5

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los copolímeros con contenido residual de grupos acetato, para ambos tratamientos. Los números entre paréntesis se refieren a los valores relativos (máximo/mínimo) de $\tan \delta$

Muestra	f_{VAc}	T (°C)		$\tan \delta$		ΔH (kJ mol ⁻¹)	
		β	α	β	α	β	α
VAE-2-Q	< 0.0014	-20.5	48.0	0.045 (2.98)	0.18 (11.8)	110	> 400
VAE-2-S	< 0.0014	-17.0	59.5	0.048 (4.00)	0.13 (11.1)	135	> 400
VAEAc-1-Q	0.008	-21.5	48.0	0.043 (2.74)	0.20 (12.5)	105	> 400
VAEAc-1-S	0.008	-22.0	53.5	0.040 (2.89)	0.15 (10.9)	95	> 400
VAEAc-2-Q	0.027	-33.5	45.5	0.035 (2.38)	0.28 (19.3)	70	> 400
VAEAc-2-S	0.027	-34.0	41.5	0.035 (2.31)	0.22 (14.4)	80	> 400

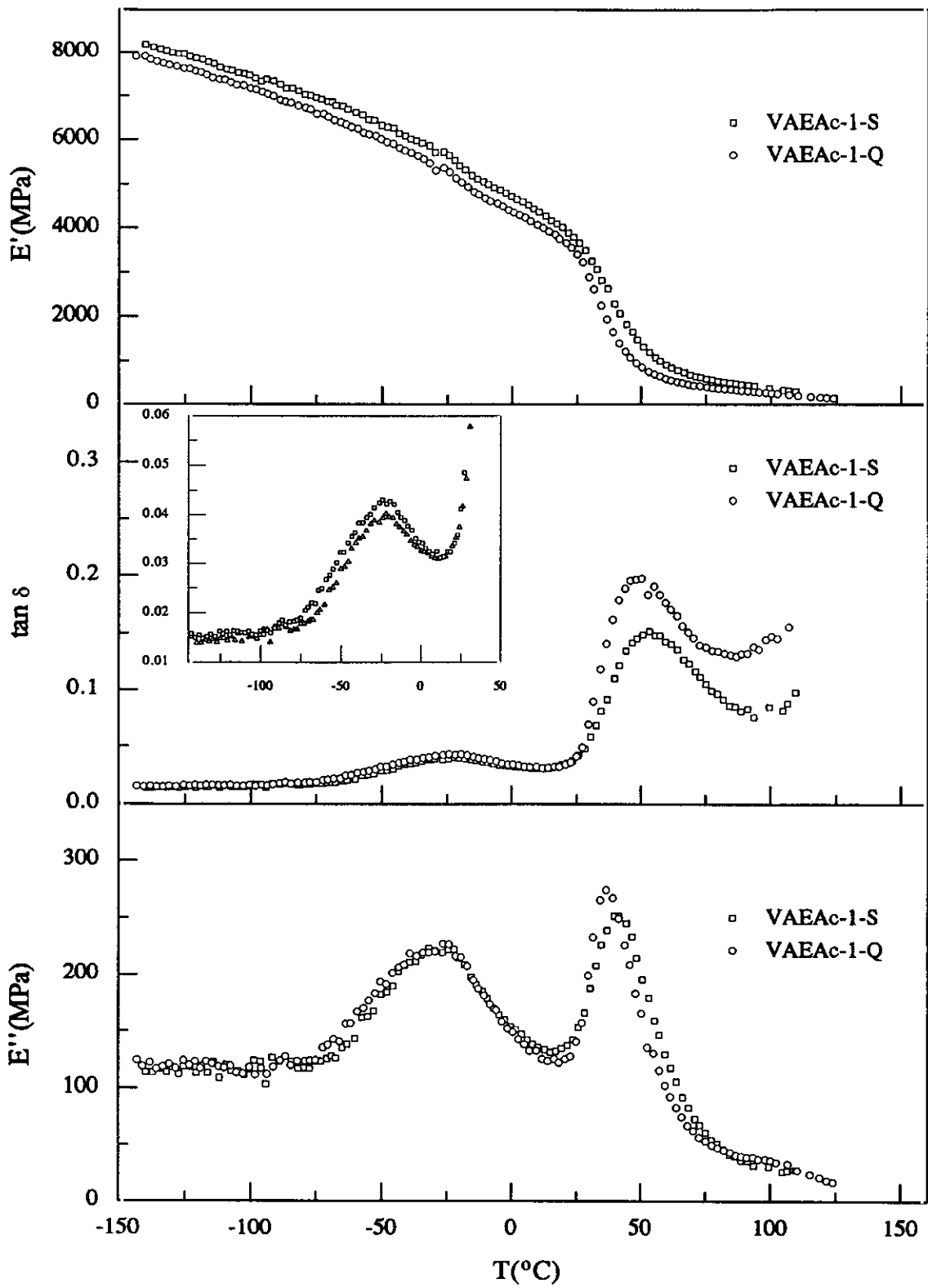


Fig. 3.17 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAEAc-1-S y VAEAc-1-Q.

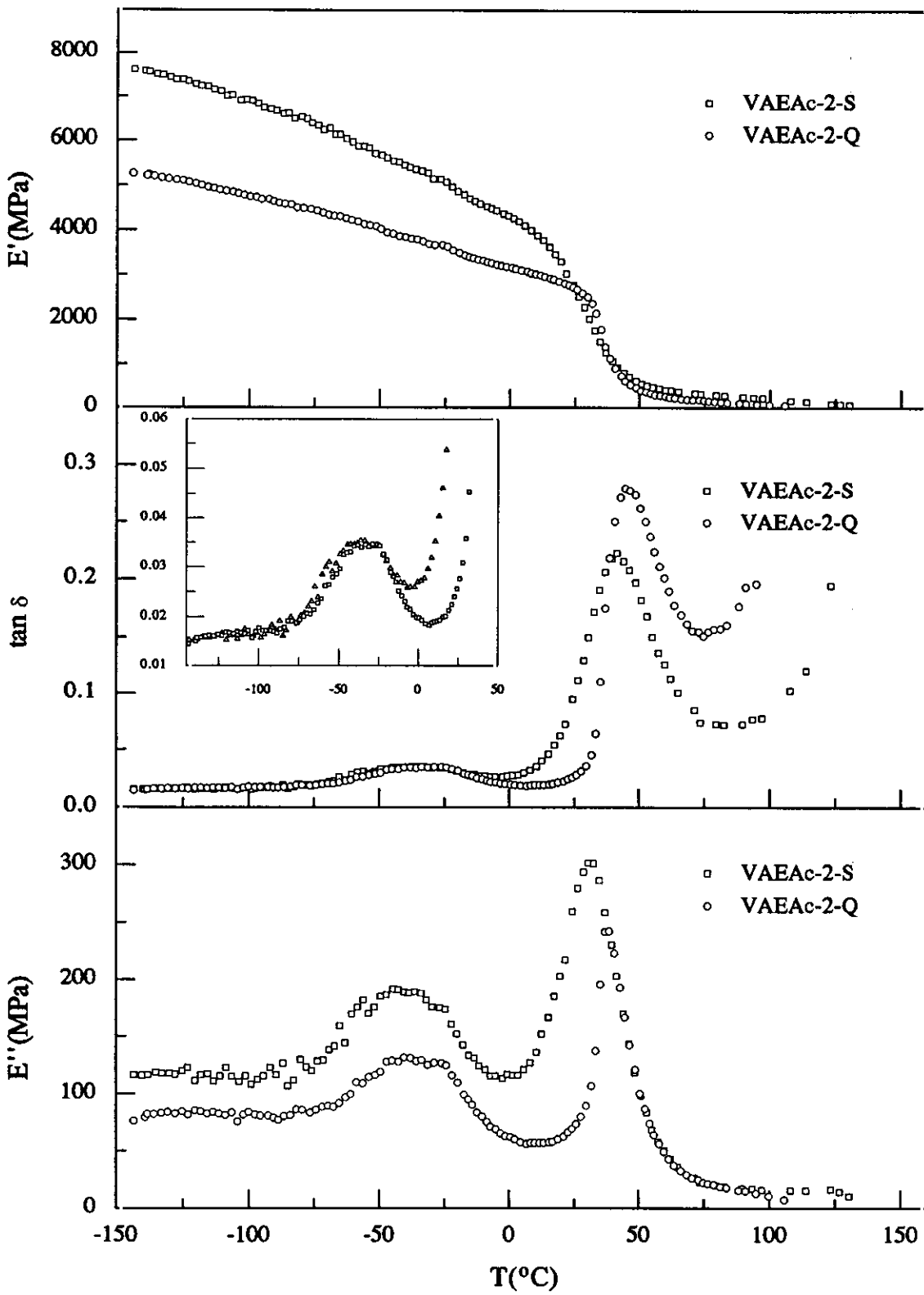


Fig. 3.18 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con de la temperatura, a 3 Hz, para VAEAc-2-S y VAEAc-2-Q.

y VAEAc-1 y sucede a temperaturas sensiblemente menores para VAEAc-2, estando facilitado el movimiento en esta región por los grupos acetato existentes, circunstancia corroborada por los menores requerimientos energéticos necesarios para llevarse a cabo, como apuntan los valores de las energías de activación aparentes para ambos tratamientos.

3.4.4.3 Módulos de almacenamiento

Los resultados de la Tabla 3.6 ponen de manifiesto que los valores menores de los módulos de almacenamiento se obtienen para VAEAc-2, como era de esperar dado su contenido más elevado de grupos acetato. Además, para dicho copolímero presenta una diferencia sustancial entre los valores obtenidos para ambos tratamientos térmicos, siendo el módulo de la muestra Q el más pequeño. VAEAc-2-S tiene unos módulos de almacenamiento, para el intervalo de temperaturas estudiado, semejantes a VAE-2 y VAEAc-1, y únicamente a 80°C se puede observar que los grupos acetato presentes en el copolímero restan consistencia mecánica al material. De todo ello se deduce que un 3% de grupos acetato afecta a los valores de los módulos de almacenamiento fundamentalmente en el tratamiento Q, pues la cristalización rápida desde el fundido conduce a una menor cristalinidad (como evidenciaron los resultados de rayos X y entalpía de fusión) y a unas mayores imperfecciones en la fase cristalina, que conllevan la disminución de los módulos de Young. En cambio, para el tratamiento S el proceso de cristalización lento hace que el efecto de los grupos acetato no sea tan notable.

Tabla 3.6

Valores del módulo de almacenamiento (E' , 3 Hz) en las temperaturas de las distintas relajaciones, en la temperatura del mínimo de E'' , en la zona de bajas temperaturas (-130°C) y a temperatura superior a la T_g de los copolímeros con contenido residual de grupos acetato, para ambos tratamientos

Muestra	E' (MPa)		E' (MPa) en (E''_{min})	$E'_{-130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
	β	α			
VAE-2-Q	5230	835	3565	7020	335
VAE-2-S	4845	1380	3670	6615	625
VAEAc-2-Q	5130	935	3650	7710	355
VAEAc-2-S	5530	1180	4005	7995	530
VAEAc-3-Q	3735	515	3140	5140	120
VAEAc-3-S	5315	910	4315	7430	280

3.4.5 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE ESTIRADO SOBRE EL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DE LOS COPOLÍMEROS TOTALMENTE HIDROLIZADOS

Los copolímeros VAE con contenido elevado en el primer comonomero, tales como los que son objeto de análisis en esta Memoria, presentan unas propiedades excelentes como barrera a la difusión de gases y aromas, por lo cual son muy utilizados para embalaje de alimentos y fármacos. Generalmente se les usa en laminados multicapa, en forma de películas delgadas que presentan orientación como consecuencia de su proceso de fabricación. De ahí el interés del estudio de estos materiales después de haberlos estirado. En el Capítulo 4 de la presente Memoria se desarrollará el estudio de dicha orientación mediante medidas de birrefringencia, dicroísmo infrarrojo y anisotropía mecánica, mientras que a continuación se realiza el análisis de las muestras utilizadas para el estudio de las propiedades mecánicas que han sido estiradas a dos temperaturas: una inferior a la T_g , 23°C, y otra superior, 80°C, y a las dos velocidades de estirado empleadas 0.5 y 10 cm min⁻¹. Estas variables, temperatura y velocidad de estirado, que afectan, como hemos visto, a las propiedades mecánicas, también tienen influencia en el comportamiento viscoelástico de los copolímeros, pues el proceso de deformación uniaxial provoca una ordenación de las cadenas macromoleculares en la dirección de la aplicación del esfuerzo causante de la deformación. Cabe señalar que las relaciones de estirado (calculadas, como se comentó en el Capítulo 2, mediante la medida de la distancia en la probeta estirada entre señales inicialmente equidistantes (2 mm) en la probeta sin estirar) son del orden de 3 a la temperatura 23°C y del orden de 6 a 80°C, es decir, se obtiene un mayor grado de estirado de los copolímeros a la temperatura de 80°C. El estudio mecanodinámico de las muestras estiradas evidencia tres claras relajaciones, α' , α y β , en orden decreciente de temperaturas. Aparte, como en casos anteriores, aparece la relajación γ debida a los grupos metilénicos en las muestras estiradas procedentes de VAE-3.

3.4.5.1 Relajación α'

Este relajación se pone de manifiesto en las muestras estiradas a ambas temperaturas y tiene el origen ya comentado para las muestras Q secadas a vacío, y por tanto templadas, si bien no se apreciaba en los copolímeros originales.

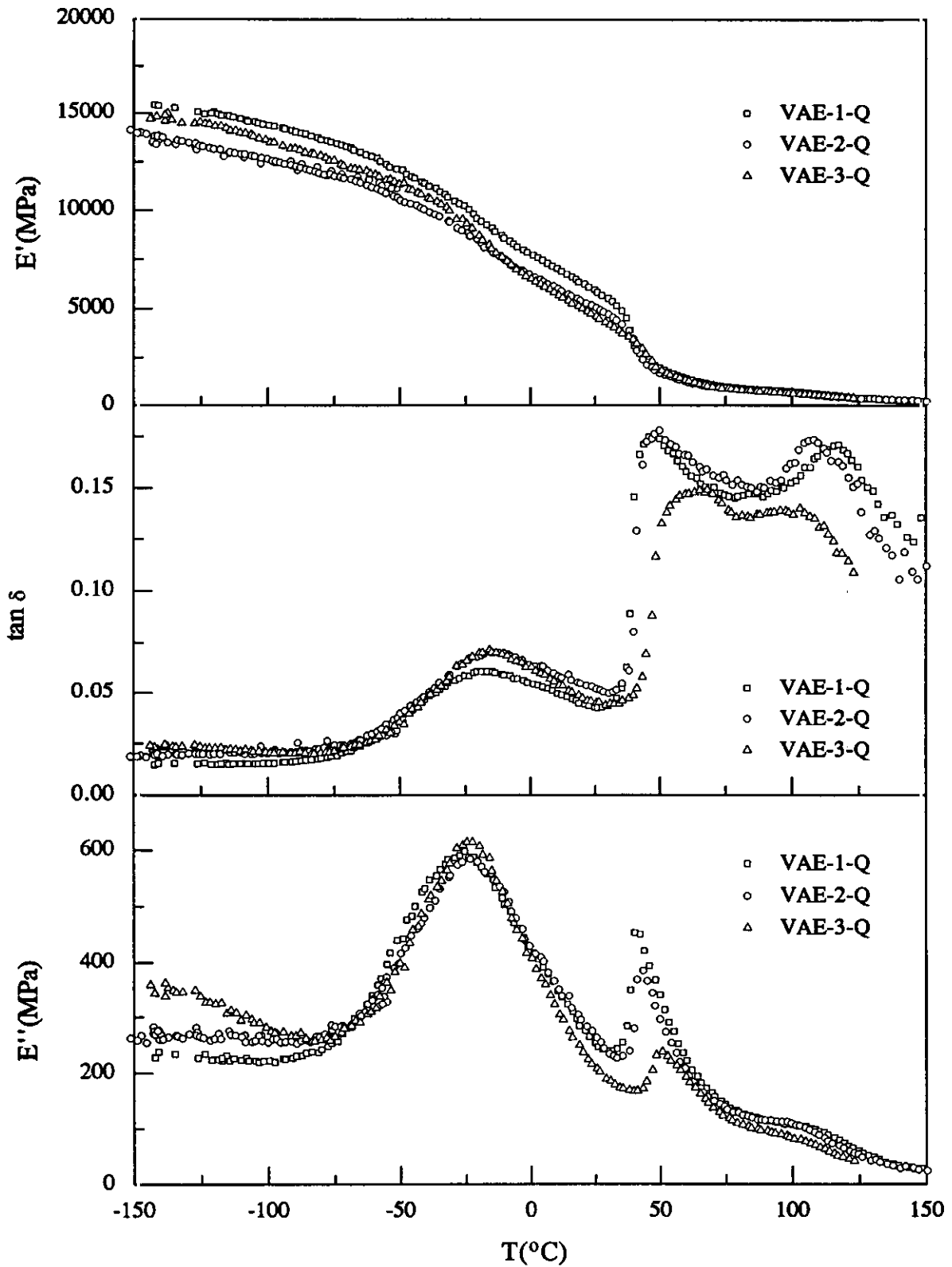


Fig. 3.19 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-1-Q, VAE-2-Q y VAE-3-Q estirados a 0.5 cm min^{-1} y 23°C .

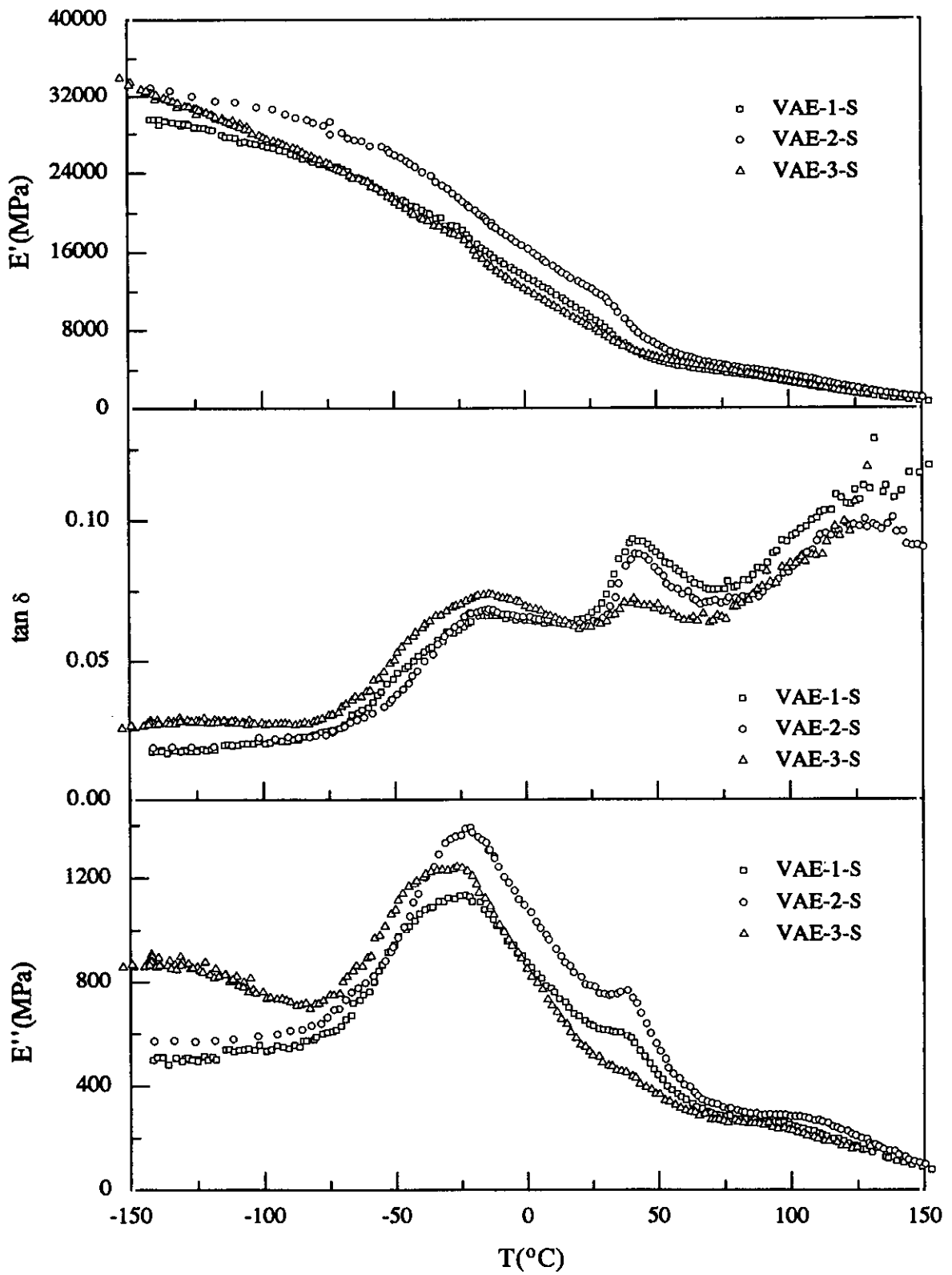


Fig. 3.20 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-1-S, VAE-2-S y VAE-3-S estirados a 10 cm min^{-1} y 80°C .

Tabla 3.7

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y los copolímeros Q, estirados a 23°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min⁻¹. Los números entre paréntesis se refieren a los valores relativos (máx/mín) de $\tan \delta$

Muestra	T(°C)				tan δ				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-Q	-	-53.0	82.0	113.0	-	0.022 (2.41)	0.36 (40.03)	0.32 (35.84)	-	50	>400	-
PVAL-Q-0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-Q-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	-	-22.5	48.0	-	-	0.046 (2.98)	0.18 (11.4)	-	-	120	>400	-
VAE-1-Q-0.5	-	-18.0	48.0	116.0	-	0.060 (4.11)	0.18 (11.9)	0.17 (11.6)	-	85	>400	>400
VAE-1-Q-10	-	-13.5	53.5	119.0	-	0.079 (4.09)	0.13 (6.64)	0.13 (6.64)	-	100	>400	-
VAE-2-Q	-	-20.5	48.0	-	-	0.045 (2.99)	0.18 (11.8)	-	-	110	>400	-
VAE-2-Q-0.5	-	-13.0	49.0	107.5	-	0.070 (3.68)	0.18 (9.47)	0.17 (9.12)	-	110	>400	310
VAE-2-Q-10	-	-15.0	53.0	107.5	-	0.070 (4.06)	0.14 (8.16)	0.15 (8.73)	-	70	>400	250
VAE-3-Q	-125.0	-28.5	45.5	-	0.020 (1.02)	0.050 (2.59)	0.18 (9.30)	-	25	85	>400	-
VAE-3-Q-0.5	-127.5	-16.0	63.5	100.5	0.024 (1.20)	0.071 (3.53)	0.15 (7.35)	0.14 (6.81)	45	90	>400	>400
VAE-3-Q-10	-125.5	-16.0	63.5	103.5	0.027 (1.17)	0.071 (3.09)	0.12 (5.09)	0.13 (5.83)	35	85	>400	290
PE-Q	-122.0	-8.0	37.5	-	0.046 (1.40)	0.133 (4.02)	0.25 (7.52)	-	60	230	105	-
PE-Q-0.5	-126.5	7.5	-	-	0.068 (2.11)	0.138 (4.27)	-	-	40	200	-	-
PE-Q-10	-123.0	10.0	-	-	0.069 (2.03)	0.119 (3.49)	-	-	65	160	-	-

Tabla 3.8

Valores del módulo de almacenamiento (E' , 3 Hz) en las temperaturas de las distintas relajaciones, en la temperatura del mínimo de E'' , en la zona de bajas temperaturas (-130°C) y a temperatura superior a la T_g de los homopolímeros y los copolímeros Q, estirados a 23°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min^{-1}

Muestra	E' (MPa)				E' (MPa) (en E''_{\min})	$E'_{-130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
	γ	β	α	α'			
PVAL-Q	-	6515	610	86	5260	7765	785
PVAL-Q-0.5	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-Q-10	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	-	5640	1065	-	3795	8145	500
VAE-1-Q-0.5	-	9415	2095	490	5955	15165	885
VAE-1-Q-10	-	11550	3265	1140	7395	20045	2210
VAE-2-Q	-	5230	835	-	3565	7020	335
VAE-2-Q-0.5	-	7775	1740	565	5060	13460	835
VAE-2-Q-10	-	10140	2205	875	5595	16635	1555
VAE-3-Q	7020	4525	740	-	2720	7105	285
VAE-3-Q-0.5	14455	8225	1170	595	4605	14700	810
VAE-3-Q-10	12910	7970	2000	950	5080	13425	1540
PE-Q	3330	565	89	-	-	3685	26 ^a
PE-Q-0.5	14655	1500	-	-	-	15345	290 ^b
PE-Q-10	19905	2655	-	-	-	21480	395

^a A 62°C (última temperatura medida); ^b A 74°C (última temperatura medida)

La intensidad de esta relajación α' (en función de $\tan \delta$) es mayor para las muestras estiradas a 0.5 cm min^{-1} que para aquéllas cuyo proceso de deformación ha transcurrido a una velocidad de estirado de 10 cm min^{-1} , debido a que en estas últimas la orientación alcanzada por el copolímero es superior (como se discutirá en el Capítulo 4), por lo que existen unas restricciones mayores al movimiento en la fase cristalina. Además, generalmente, las muestras con tratamiento térmico Q presentan una intensidad más elevada, comparadas con las S a igualdad de los demás parámetros, por la mayor movilidad de las cadenas en aquéllas, como se visualiza en la Fig. 3.21.

La localización de la relajación α' muestra una dependencia con la composición de alcohol vínlico, desplazándose a temperaturas más altas a medida que el contenido en cunidad mayoritaria aumenta, como se observa claramente en la Fig. 3.19 y señalan los resultados de las Tablas 3.7, 3.9, 3.11 y 3.13. La temperatura de estirado tiene influencia en la ubicación de esta relajación, observándose un desplazamiento del máximo del desfase a temperaturas más elevadas cuando el proceso de estirado se ha llevado a cabo a 80°C (Fig. 3.22). Esta circunstancia es debida a la mayor orientación que han experimentado las macromoléculas de los diferentes copolímeros VAE a la temperatura de 80°C (como se discutirá en el Capítulo 4). La orientación es también responsable de las diferencias en las temperaturas de la relajación entre las muestras estiradas a 0.5 y a 10 cm min^{-1} . La más alta velocidad de estirado favorece un mayor ordenamiento de las cadenas y por ello la temperatura a la que aparece la relajación α' es ligeramente superior (Fig. 3.21). Además, la relajación α' para un mismo copolímero experimenta un desplazamiento a temperaturas mayores cuando el tratamiento térmico impuesto a la muestra es S, debido a su mayor cristalinidad, tamaño de cristal (Capítulo 1) y consiguiente impedimento de movilidad (Figs. 3.21 y 3.23).

Las energías de activación aparentes son elevadas pues los movimientos en la fase cristalina de estos copolímeros VAE, tienen elevados requerimientos energéticos. A veces el cálculo de dichas energías no ha sido posible, pues únicamente se veía nítidamente el máximo del desfase a una o dos frecuencias.

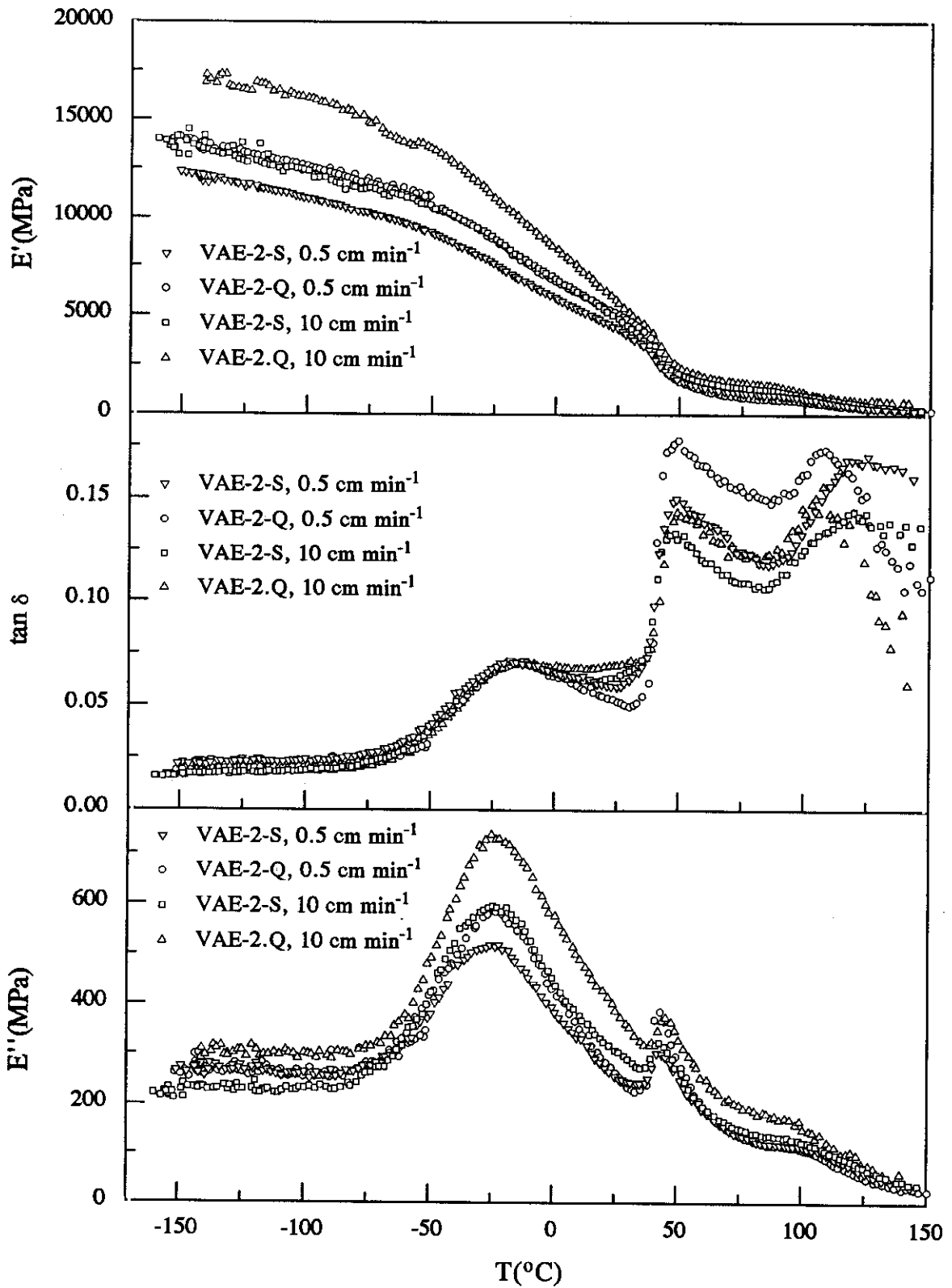


Fig. 3.21 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-2-S y VAE-2-Q estirado a 23°C y a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min⁻¹.

Tabla 3.9

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y los copolímeros S, estirados a 23°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min⁻¹. Los números entre paréntesis se refieren a los valores relativos (máx/mín) de $\tan \delta$

Muestra	T(°C)				$\tan \delta$				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-S	-	-18.0	59.5	-	-	0.037 (3.36)	0.12 (10.9)	-	-	82	>400	-
VAE-1-S-0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-S-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-2-S	-	-17.0	55.0	-	-	0.048 (4.00)	0.13 (11.1)	-	-	135	>400	-
VAE-2-S-0.5	-	-14.0	49.0	119.0	-	0.071 (3.28)	0.15 (6.98)	0.17 (7.82)	-	85	>400	310
VAE-2-S-10	-	-14.5	49.0	120.0	-	0.071 (4.08)	0.13 (7.67)	0.14 (8.28)	-	90	>400	^a
VAE-3-S	-125.0	-31.0	49.5	-	0.020 (1.21)	0.040 (2.50)	0.12 (7.40)	-	25	80	>400	-
VAE-3-S-0.5	-130.0	-16.5	59.0	109.5	0.025 (1.29)	0.069 (3.57)	0.11 (5.83)	0.15 (7.65)	40	90	>400	340
VAE-3-S-10	-124.5	-15.5	63.0	106.5	0.026 (1.10)	0.075 (3.17)	0.10 (4.28)	0.13 (5.42)	42	80	>400	230
PE-S	-120.5	-12.5	37.5	-	0.044 (1.22)	0.081 (2.26)	0.16 (4.36)	-	60	240	-	-
PE-S-0.5	-125.0	20.0	-	-	0.062 (2.01)	0.146 (4.71)	-	-	50	240	-	-
PE-S-10	-125.5	17.5	-	-	0.060 (1.85)	0.118 (3.61)	-	-	42	220	-	-

^a No se observan los valores máximos de $\tan \delta$ a las tres frecuencias

Tabla 3.10

Valores del módulo de almacenamiento (E' , 3 Hz) en las temperaturas de las distintas relajaciones, en la temperatura del mínimo de E'' , en la zona de bajas temperaturas (-130°C) y a temperatura superior a la T_g de los homopolímeros y los copolímeros S, estirados a 23°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min^{-1}

Muestra	E' (MPa)				E' (MPa) (en E''_{\min})	$E'_{-130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
	γ	β	α	α'			
PVAL-S	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-0.5	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-10	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-S	-	5175	1245	-	3825	7325	715
VAE-1-S-0.5	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-S-10	-	-	-	-	-	-	-
VAE-2-S	-	4845	1380	-	3670	6615	625
VAE-2-S-0.5	-	6990	1785	450	4345	11830	1055
VAE-2-S-10	-	8145	2175	590	4850	13245	1330
VAE-3-S	7745	4945	1155	-	3330	7815	600
VAE-3-S-0.5	15275	7715	1865	595	4430	15275	1270
VAE-3-S-10	18665	9595	2280	995	5240	18925	1720
PE-S	3835	920	205	-	-	4430	32 ^a
PE-S-0.5	14320	1155	-	-	-	15415	380 ^b
PE-S-10	20750	2225	-	-	-	22030	495 ^c

^a A 75°C , ^b A 62°C , ^c A 77°C (últimas temperaturas medidas)

3.4.5.2 Relajación α

Esta relajación se corresponde con la transición vítrea de los diferentes copolímeros VAE estirados, dada su elevada energía de activación aparente ($>400 \text{ kJ mol}^{-1}$). Su intensidad es comparativamente menor a la presentada por la misma relajación en los copolímeros originales (Tablas 3.1, 3.7, 3.9, 3.11, 3.13). Esta disminución es consecuencia de la orientación de las muestras provocada por el proceso de estirado, de forma que la región amorfa se ve afectada. Así pues, esta relajación disminuye en intensidad con los procesos de estirado, contrariamente a lo que sucede con la α' . Así, a 23°C , la intensidad es sensiblemente mayor a la manifestada por las muestras estiradas a 80°C , dado que la orientación es menor a 23°C (Figs. 3.22 y 3.23).

En términos generales, para la misma temperatura de estirado los copolímeros con tratamiento térmico S presentan una relajación α a más altas temperaturas, como consecuencia de su mayor contenido cristalino (Tablas 3.7, 3.9, 3.11, 3.13).

A 23°C se hace patente el efecto de la orientación provocado por las dos velocidades de estirado empleadas, de forma que, para ambos tratamientos, las muestras estiradas a 10 cm min^{-1} presentan una temperatura superior para la relajación α , debido al mayor impedimento de las cadenas para moverse a consecuencia de su más alta orientación (Tablas 3.7 y 3.9). Esta restricción de movilidad en la región amorfa -en particular, y en todo el sistema en general-, es la responsable de la menor intensidad de esta relajación en las muestras estiradas a 10 cm min^{-1} (Fig. 3.21). VAE-1-Q y VAE-2-Q estirados muestran un comportamiento análogo en esta región de temperatura -recordemos que los copolímeros originales también manifestaban dicha similitud- y la temperatura de la transición vítrea de las muestras estiradas a 0.5 cm min^{-1} coincide con la de los copolímeros originales, mientras que la de las probetas estiradas a 10 cm min^{-1} es ligeramente superior.

En VAE-3 estirado se produce un desplazamiento acusado de la relajación α a temperaturas más elevadas, en las muestras estiradas a ambas velocidades; esta circunstancia apunta a la influencia que sobre la transición vítrea de este copolímero tiene la relajación α del PE, dado que VAE-3 es el copolímero con mayor contenido en etileno y por ello presenta

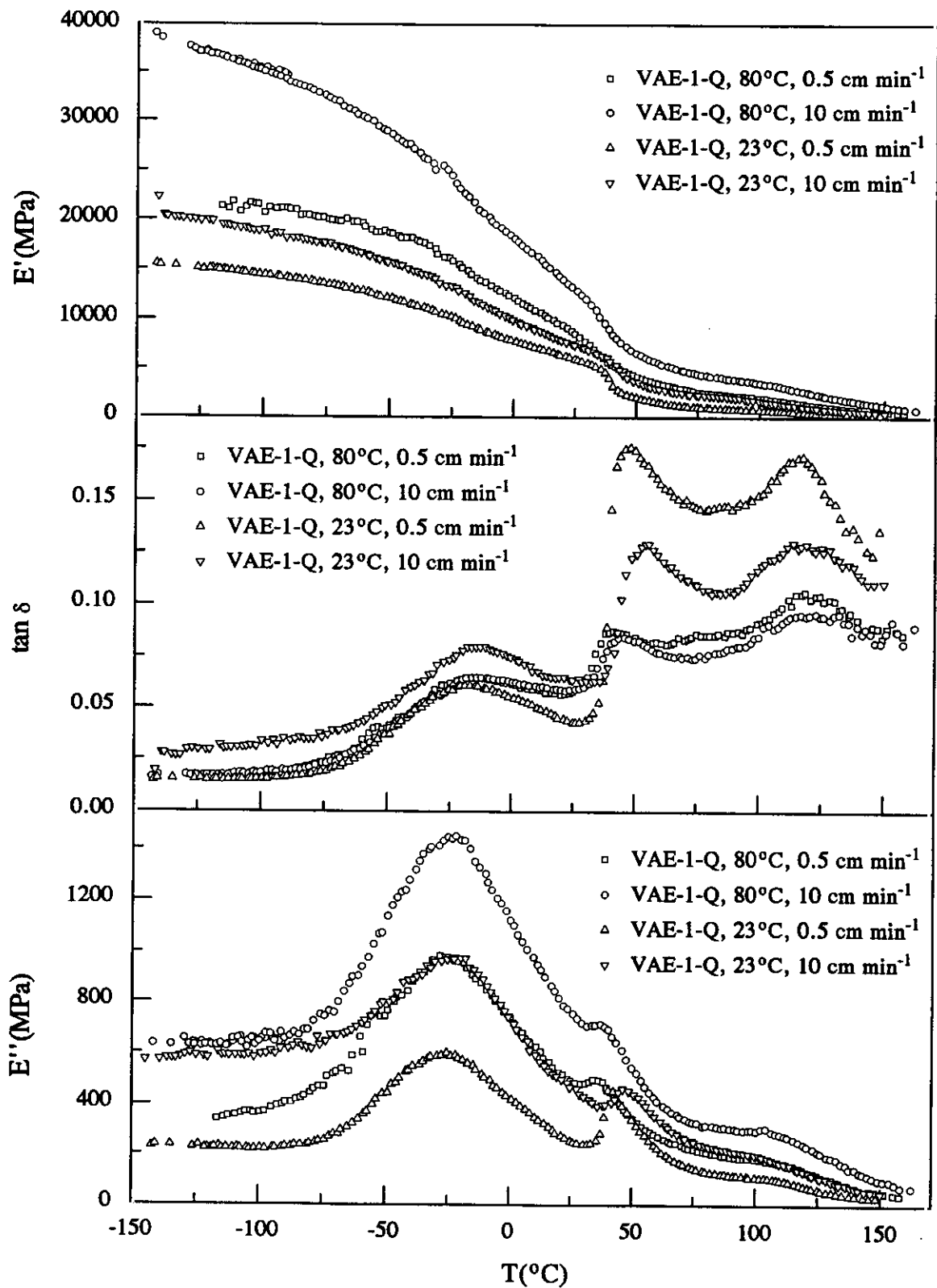


Fig. 3.22 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-1-Q estirado a 23°C y 80°C, a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min⁻¹.

Tabla 3.11

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y los copolímeros Q, estirados a 80°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min⁻¹. Los números entre paréntesis se refieren a los valores relativos (máx/mín) de $\tan \delta$

Muestra	T(°C)				tan δ				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-Q	-	-53.0	82.0	113.0	-	0.022 (2.41)	0.36 (40.0)	0.32 (35.8)	-	50	>400	^a
PVAL-Q-0.5	-	-17.0	51.0	-	-	0.039 (3.58)	0.38 (34.3)	-	-	85	>400	-
PVAL-Q-10	-	-16.0	55.0	105.5	-	0.040 (4.88)	0.34 (41.8)	0.17 (20.9)	-	105	>400	^a
VAE-1-Q	-	-22.5	48.0	-	-	0.046 (2.98)	0.18 (11.4)	-	-	120	>400	-
VAE-1-Q-0.5	-	-13.5	41.5	118.5	-	0.064 (4.03)	0.09 (5.48)	0.11 (6.67)	-	85	>400	250
VAE-1-Q-10	-	-14.0	46.0	123.0	-	0.064 (3.96)	0.08 (5.18)	0.10 (5.90)	-	70	>400	250
VAE-2-Q	-	-20.5	48.0	-	-	0.045 (2.99)	0.18 (11.8)	-	-	110	>400	-
VAE-2-Q-0.5	-	-13.0	41.0	132.5	-	0.067 (4.21)	0.09 (5.75)	0.10 (6.23)	-	75	>400	300
VAE-2-Q-10	-	-11.5	44.0	144.0	-	0.071 (3.47)	0.09 (4.42)	0.09 (4.59)	-	110	>400	350
VAE-3-Q	-125.0	-28.5	45.5	-	0.020 (1.02)	0.050 (2.59)	0.18 (9.30)	-	25	85	>400	-
VAE-3-Q-0.5	-128.5	-16.5	43.5	111.0	0.024 (1.07)	0.070 (3.13)	0.07 (3.07)	0.09 (4.22)	28	100	>400	200
VAE-3-Q-10	-125.0	-14.5	46.5	117.0	0.024 (1.04)	0.070 (3.10)	0.07 (2.96)	0.09 (3.76)	25	85	>400	200
PE-Q	-122.0	-8.0	37.5	-	0.046 (1.40)	0.133 (4.02)	0.25 (7.52)	-	60	230	105	-
PE-Q-0.5	-118.5	-	28.5	-	0.065 (2.32)	-	0.24 (8.67)	-	60	-	230	-
PE-Q-10	-121.0	-	26.5	-	0.079 (2.52)	-	0.17 (5.34)	-	60	-	150	-

^a No se observan los valores máximos de $\tan \delta$ a las tres frecuencias

Tabla 3.12

Valores del módulo de almacenamiento (E' , 3 Hz) en las temperaturas de las distintas relajaciones, en la temperatura del mínimo de E'' , en la zona de bajas temperaturas (-130°C) y a temperatura superior a la T_g de los homopolímeros y los copolímeros Q, estirados a 80°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min^{-1}

Muestra	E' (MPa)				E' (MPa) (en E''_{\min})	$E'_{-130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
	γ	β	α	α'			
PVAL-Q	-	6515	610	86	5260	7765	785
PVAL-Q-0.5	-	9220	1260	-	7620	11885	345
PVAL-Q-10	-	8320	1180	255	6690	10890	130
VAE-1-Q	-	5640	1065	-	3795	8145	500
VAE-1-Q-0.5	-	13870	5130	1310	9350	21330	2410
VAE-1-Q-10	-	20990	7265	2325	13960	37410	4165
VAE-2-Q	-	5230	835	-	3565	7020	335
VAE-2-Q-0.5	-	17180	6680	1410	11270	30060	3585
VAE-2-Q-10	-	19860	7245	1400	13000	36060	4220
VAE-3-Q	7020	4525	740	-	2720	7105	285
VAE-3-Q-0.5	27165	13900	5295	1645	8750	27350	2915
VAE-3-Q-10	30340	15775	5420	1825	9810	30410	3435
PE-Q	3330	565	89	-	-	3685	26 ^a
PE-Q-0.5	5600	-	215	-	-	6285	115 ^b
PE-Q-10	9415	-	505	-	-	10865	230 ^c

^a A 62°C , ^b A 55°C , ^c A 69°C (últimas temperaturas medidas)

los menores valores relativos para esta relajación, independientemente de las condiciones de estirado (temperatura y velocidad) e historia térmica.

Para las muestras estiradas a 80°C la temperatura de la relajación es inferior a la que presenta esa misma muestra estirada a 23°C, y para las muestras VAE-1-S y VAE-2-S las temperaturas son ahora inferiores en las probetas de mayor orientación, es decir, en aquéllas estiradas a 10 cm min⁻¹.

3.4.5.3 Relajación β

La relajación β de las muestras estiradas se manifiesta en el entorno de -15°C independientemente de la composición, historia térmica, velocidad y temperatura de estirado. Así pues, aparece a temperaturas más altas que en el caso de las muestras no estiradas. Además, su intensidad es superior en las muestras estiradas (Tablas 3.7, 3.9, 3.11 y 3.13). Al igual que en los copolímeros originales y en los templados, se asigna a movimientos en la región interfacial. La intensidad exhibida es análoga para todos los copolímeros estirados, como se observa en las Figs. 3.19 y 3.20.

3.4.5.4 Relajación γ

VAE-3 continúa siendo el único copolímero en el que puede apreciarse esta relajación. Para las muestras estiradas a 23°C, la relajación γ , asignada al movimiento de los grupos metilénicos de las cadenas que contienen al menos tres unidades metilénicas, es más intensa que para las muestras estiradas a 80°C.

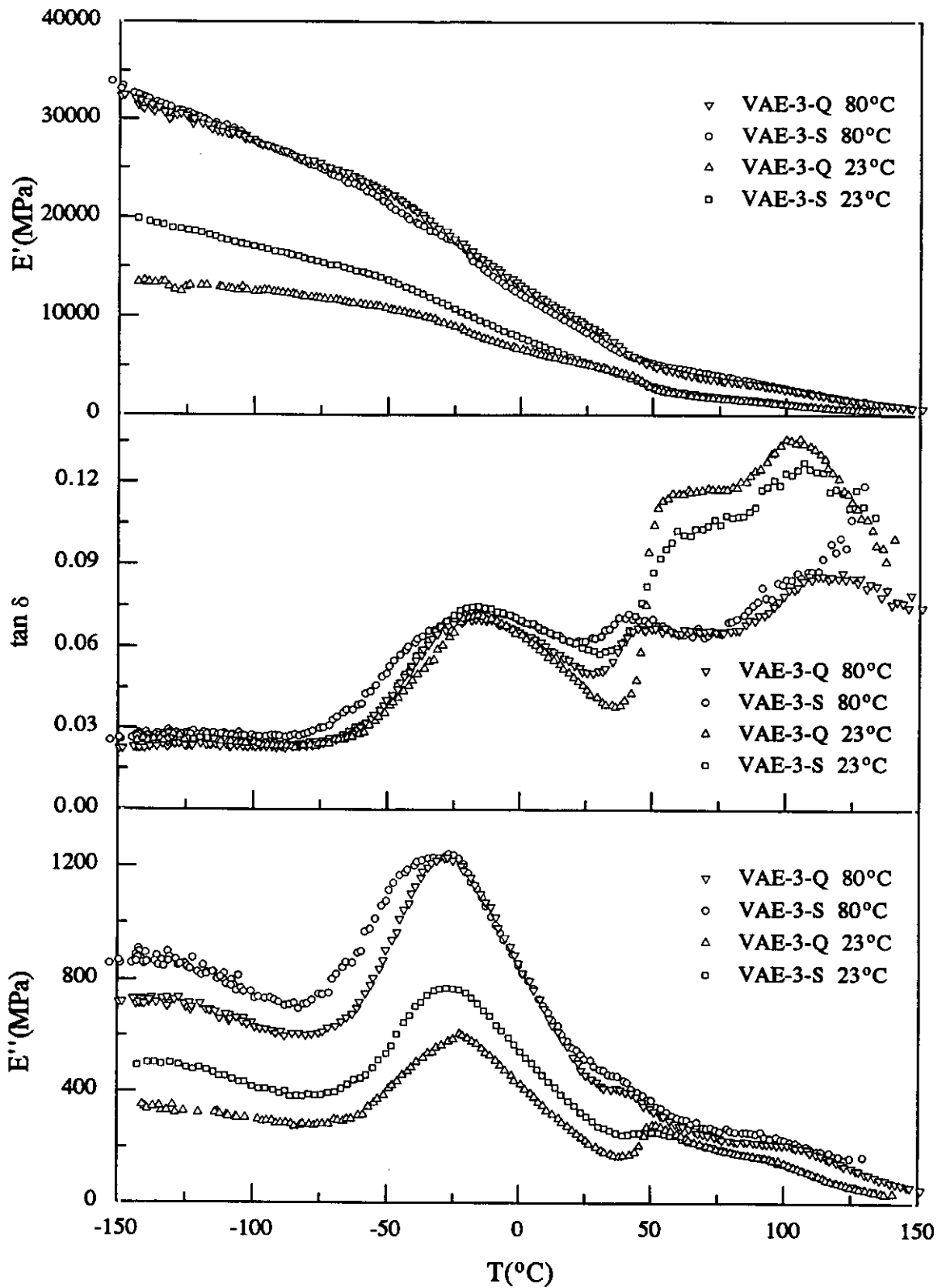


Fig. 3.23 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con de la temperatura, a 3 Hz, para VAE-3-S y VAE-3-Q estirados a 23°C y 80°C, a 10 cm min⁻¹.

Tabla 3.13

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y los copolímeros S, estirados a 80°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min⁻¹. Los números entre paréntesis se refieren a los valores relativos (máx/mín) de $\tan \delta$

Muestra	T(°C)				tan δ				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-S	-	-18.0	59.5	-	-	0.037 (3.36)	0.12 (10.9)	-	-	120	>400	-
VAE-1-S-0.5	-	-9.0	48.0	-	-	0.066 (3.02)	0.09 (4.23)	-	-	90	>400	^a
VAE-1-S-10	-	-13.0	43.0	130.5	-	0.066 (3.92)	0.09 (5.47)	0.11 (6.57)	-	80	>400	-
VAE-2-S	-	-17.0	55.0	-	-	0.048 (4.00)	0.13 (11.1)	-	-	135	>400	-
VAE-2-S-0.5	-	-14.0	47.0	130.5	-	0.068 (3.71)	0.08 (4.30)	0.10 (5.36)	-	75	>400	315
VAE-2-S-10	-	-15.5	43.5	128.5	-	0.068 (3.70)	0.09 (4.77)	0.10 (5.32)	-	70	>400	295
VAE-3-S	-125.0	-31.0	49.5	-	0.020 (1.21)	0.040 (2.50)	0.12 (7.40)	-	25	80	>400	-
VAE-3-S-0.5	-122.5	-17.5	45.0	-	0.026 (1.05)	0.071 (2.91)	0.07 (2.72)	-	42	80	>400	-
VAE-3-S-10	-123.5	-14.0	45.0	109.5	0.028 (1.07)	0.074 (2.81)	0.07 (2.65)	0.09 (3.32)	42	105	>400	^a
PE-S	-120.5	-12.5	37.5	-	0.044 (1.22)	0.081 (2.26)	0.16 (4.36)	-	60	240	-	-
PE-S-0.5	-118.5	-	31.5	-	0.066 (2.20)	-	0.24 (8.11)	-	60	-	150	-
PE-S-10	-121.0	-	32.5	-	0.068 (2.25)	-	0.23 (7.51)	-	40	-	150	-

^a No se observan los valores máximos de $\tan \delta$ a las tres frecuencias

Tabla 3.14

Valores del módulo de almacenamiento (E' , 3 Hz) en las temperaturas de las distintas relajaciones, en la temperatura del mínimo de E'' , en la zona de bajas temperaturas (-130°C) y a temperatura superior a la T_g de los homopolímeros y los copolímeros S, estirados a 80°C a ambas velocidades, 0.5 y 10 cm min^{-1}

Muestra	E' (MPa)				E' (MPa) (en E''_{\min})	$E'_{-130^{\circ}\text{C}}$ (MPa)	$E'_{80^{\circ}\text{C}}$ (MPa)
	γ	β	α	α'			
PVAL-S	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-0.5	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-S-10	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-S	-	5175	1245	-	3825	7325	715
VAE-1-S-0.5	-	15030	5150	-	10305	29105	3550
VAE-1-S-10	-	15740	5775	1305	10305	29105	3550
VAE-2-S	-	4845	1380	-	3670	6615	625
VAE-2-S-0.5	-	19325	6665	1630	13090	31000	3740
VAE-2-S-10	-	19590	7725	2030	12970	31045	4265
VAE-3-S	7020	4945	1155	-	3330	7815	600
VAE-3-S-0.5	29040	15380	5600	-	9150	30905	3750
VAE-3-S-10	30480	14755	5665	2225	9065	31260	3775
PE-S	4215	920	205	-	-	4430	32 ^a
PE-S-0.5	6150	-	315	-	-	7040	170 ^b
PE-S-10	5930	-	245	-	-	6690	120 ^c

^a A 75°C , ^b A 56°C , ^c A 64°C (última temperatura medida)

3.4.5.5 Módulos de almacenamiento

El ordenamiento de las cadenas macromoleculares en la dirección de la deformación uniaxial tiene como efecto un aumento muy considerable del módulo de almacenamiento en la dirección de estirado. Dicho incremento se produce en los tres copolímeros para ambos tratamientos térmicos y es más notable cuando la temperatura de estirado ha sido 80°C, debido a que a esta temperatura se ha producido un mayor ordenamiento, pues las relaciones de estirado alcanzadas son superiores a las de 23°C.

La velocidad de estirado también afecta el valor de los módulos de almacenamiento, siendo, generalmente mayores los encontrados para las muestras estiradas a 10 cm min⁻¹ puesto que la orientación en la dirección de estirado se favorece con el aumento de la velocidad de deformación, ya que cuanto mayor sea ésta menor es la posibilidad de reorganizaciones moleculares durante el proceso de estirado.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- L.E. Nielsen, R.F. Landel; *"Mechanical Properties of Polymers and Composites"*. 2nd Edition, Marcel Dekker Inc., New York (1994)
- 2.- J.M. Pereña; *Rev. Plást. Mod.* **350**, 167 (1985)
- 3.- R.T. Bailey, A.M. North, R.A. Pethrick; *"Molecular Motion in High Polymers"*, Clarendon Press, Oxford, (1981)
- 4.- P.J. Flory; *"Principles of Polymer Chemistry"*, Cornell University Press, Ithaca (1953)
- 5.- J. Heijboer; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **279**, 104 (1976)
- 6.- J. Heijboer; *Int. J. Polym. Mater.* **6**, 11 (1977)
- 7.- J. Kolarík; *Adv. Polym. Sci.* **46**, 119 (1982)
- 8.- A. Hiltner, E. Baer; *J. Macromol Sci. Phys.* **B6(3)**, 545 (1972)
- 9.- T.F. Shatzki; *J. Polym. Sci.* **57**, 496 (1962)
- 10.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello; *Polymer*, **34**, 2344 (1993)
- 11.- R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello; *Polymer*, **35**, 3686 (1994)
- 12.- R.F. Boyer; *Rubber Rev.*, **34**, 1303 (1963)
- 13.- R. Benavente; *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid, 1985
- 14.- J. Heijboer, in *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*, p.75, D.J. Meier, Ed. Gordon and Borach, Sci. Pub. London (1978)
- 15.- Mc Crum, B.E. Read, G. Williams; *"Anelastic and Dielectric Effects in Polimeric Solids"*, Ed. Wiley, New York (1967)
- 16.- J. Heijboer; in *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*, p.297, D.J. Meier, Ed. Gordon and Borach, Sci. Pub. London (1978)
- 17.- J. Kolarík, J. Vacik, J. Kopercek; *Int. J. Polym. Mat.* **3**, 259 (1975)
- 18.- J.M.G. Cowie; *Pure Appl. Chem.* **51**, 2331 (1979)
- 19.- J.M.G. Cowie, S.A.E. Henshall, I.J. McEwen, J. Velickovic; *Polymer*, **18**, 612 (1977)
- 20.- L.L. Chapoy, K. Matsuo, W.H. Stockmayer; *Macromolecules*, **18**, 188 (1985)
- 21.- R. Benavente, J.M. Pereña; *Rev. Plást. Mod.* **369**, 334 (1987)
- 22.- R. Benavente, J.M. Pereña; *Anales de Física*, **B82**, 197 (1985)
- 23.- J. Janáček, J. Kolarik; *Int. J. Polym. Mater.* **5**, 171 (1976)
- 24.- J.M. Pereña; *Angew. Makromol. Chem.* **106**, 61 (1982)

- 25.- I.M. Ward; *"Mechanical Properties of Solids Polymers"*, 2nd. Ed., J. Wiley and Sons, Chischester (1985)
- 26.- M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry; *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3701 (1955)
- 27.- R. E. Wetton; *"Developments in Polymer Characterization"*, Ch. 5, J.V. Dawkins Ed., Elsevier Applied Science, London, (1986).
- 28.- P. Gradin, P.G. Howgate, R. Seldén, R.A. Brown in *"Comprehensive Polymer Science"*, vol. 2, Ch. 16, Pergamon Press, Oxford (1989)
- 29.- R. Benavente, E. Pérez, J.M. Pereña; *Rev. Plást. Mod.* **426**, 775 (1991)
- 30.- R.K. Tubbs; *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 4181 (1965)
- 31.- M. Nagura, S. Matsuzana, K. Yamura, H. Ishikawa; *Polym. J.* **14**, 69 (1982)
- 32.- K.H. Illers; *Eur. Polym. J. Supplement*, **1969**, 133 (1969)
- 33.- W.J. Macknight, R.J. Tetreault; *J. Polym. Sci. Part C*, **117** (1971)
- 34.- T. Fujiki, M. Saito, M. Uenura, Y. Kosaka; *J. Polym. Sci. A2*, **8**, 153 (1970)
- 35.- S.D. Clas, D.C. McFaddin, K.E. Russell; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **25**, 1057 (1987)
- 36.- R. Benavente, J.M. Pereña, A. Bello, E. Pérez, C. Aguilar, M.C. Martinez; *J. Mater. Sci.* **25**, 4162 (1990)
- 37.- M.S. Graff, R.H. Boyd; *Polymer*, **35**, 1797 (1994)
- 38.- S. Yano, K. Tadano, N. Nagao, S. Kutsumizu, H. Tachino, E. Hirasawa; *Macromolecules*, **25**, 7168 (1992)
- 39.- M.L. Cerrada, R. Benavente, J.M. Pereña, E. Pérez, A. Bello; in *Trends in Non-crystalline Solids*, A. Conde, C.F. Conde and M. Millan, Eds. World Scientific, p. 321, Singapore (1992)
- 40.- T. Okaya, K. Ikari; in *"Polyvinyl Alcohol-Developments"*, Ch.8, C.A. Finch, Ed., J. Wiley & Sons, London (1992)
- 41.- J.M. Gordon, G.B. Rouse, J.H. Gibbs, W.M. Jr. Risen; *J. Chem. Phys.* **66**, 4971 (1977)
- 42.- T. Ivranami, Y. Hirai; *Tappi Journal* **66**, 85 (1983)

4.1 INTRODUCCIÓN

La orientación en los polímeros es un fenómeno de gran importancia tanto teórica como técnica, pues su entendimiento proporciona una información muy útil sobre la estructura y las propiedades de ellos y, además, permite su correcta aplicación y el aprovechamiento máximo de sus propiedades, evitando desperdicios costosos. Sin embargo, dicha orientación no siempre es una cualidad deseable, como ocurre en el moldeo por inyección, ya que, si el artículo moldeado es altamente anisótropo presentará regiones de debilidad mecánica. En general, la orientación de un polímero influye profundamente en sus propiedades físicas macroscópicas, de modo que éstas difieren de las presentadas por el mismo polímero no orientado.

Un material isótropo es aquél que tiene las mismas propiedades en todas las direcciones y éstas pueden representarse por un sistema de coordenadas cartesianas rectangulares, de forma que los ejes pueden rotar, accediéndose a cualquier orientación sin ninguna preferencia. En contraposición, un material anisótropo es aquél cuyas propiedades difieren con la dirección. En tal caso, si es posible, conviene elegir sistemas de coordenadas que coincidan con los ejes de simetría del material.

La anisotropía está estrechamente conectada con la orientación de las cadenas en las regiones amorfa y cristalina y con la disposición relativa de ambas. Para relaciones de estirado pequeñas, las cadenas en la red del cristal están mayoritariamente orientadas en la dirección axial y la orientación de éstas se incrementará levemente con el estirado posterior. En las regiones amorfas, la orientación de la cadena es mucho menos perfecta, pero aumenta regularmente durante todo el proceso. Las regiones cristalinas, separadas por capas amorfas, se van a orientar más o menos perpendicularmente a la dirección de la fibra¹.

4.1.1 ESTRUCTURAS MOLECULARES DE LOS POLÍMEROS ORIENTADOS

A diferencia de los compuestos de bajo peso molecular, los polímeros semicristalinos no son una aglomeración de cristales simples orientados al azar, ya que los cristales

polímeros están formados, generalmente, por laminillas muy delgadas. Tal disposición favorece el empaquetamiento paralelo, dando lugar a cristales apilados que pueden estar, y habitualmente están, orientados aleatoriamente en el espacio. Bajo condiciones de cristalización favorables, con pocos núcleos primarios, las pilas de laminillas paralelas crecen libremente sin interferencias mutuas y pueden originar esferulitas; si dichas condiciones no se dan, las pilas en crecimiento se interfieren unas a otras antes de que la estructura esferulítica pueda desarrollarse, de manera que darán lugar a una estructura microesferulítica o a otro tipo de estructura diferente.

La estructura esferulítica no presenta orientación macroscópica, pero el empaquetamiento de laminillas paralelas produce un alto orden local considerando el espesor de varias laminillas. Si las laminillas apiladas se orientan, se obtiene un polímero orientado macroscópicamente con propiedades físicas anisótropas.

Los polímeros semicristalinos orientados se presentan, principalmente, como:

- a.- entramados orientados de monocristales
- b.- estructuras transcristalinas
- c.- estructuras nucleadas en fila, "row nucleated structure"
- d.- estructuras fibrosas

La orientación de la cadena y por tanto la anisotropía es máxima en los casos a y d, aunque ambos difieren, significativamente, en sus propiedades mecánicas. Por ello, aunque existe conexión de las propiedades mecánicas con la orientación del cristal, es necesario prestar atención a características más complejas de la morfología de la muestra y a la matriz amorfa en donde los cristales están embebidos.

La componente amorfa de los polímeros semicristalinos contiene como elementos característicos las moléculas conectivas, las cuales se concentran en las capas amorfas de las laminillas de la misma pila. Todos los componentes de la fase amorfa están íntimamente conectados con los cristales, como se observa en la Fig. 4.1, y no pueden separarse físicamente de ellos ni moverse independientemente de ellos.

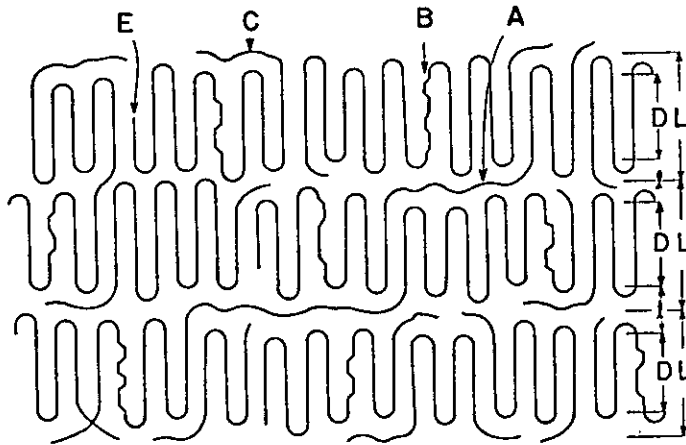


Fig. 4.1 Modelo molecular de una pila de laminillas paralelas en la estructura esferulítica: A, molécula conectiva interlaminar; B, capa límite entre dos bloques de mosaico; C, final de cadena en la capa superficial amorfa; D, espesor del centro cristalino de la laminilla; E, vacantes lineales causadas por el final de la cadena en la red del cristal; L, largo espaciado; l, espesor de la capa amorfa²

Las moléculas conectivas, en muestras cristalizadas desde el fundido o la disolución, son secciones de moléculas de cadena larga que no pueden cristalizar, pues la cadena ha empezado a cristalizar independientemente en dos cristales diferentes, de manera que la sección intermedia no puede ser incluida en ninguno de ellos. Ocasionalmente, las moléculas conectivas deformadas pueden originar cristalización de filamentos, los cuales proporcionan uniones fibrilares muy fuertes entre dos cristales conectados³.

4.1.1.1 Entramados orientados de monocristales

Bajo determinadas condiciones se pueden obtener entramados bien orientados de monocristales a partir de disoluciones diluidas (Fig. 4.2a). La orientación que alcanzan dichos entramados es casi tan alta como la de un material estirado hasta una relación moderada. Pero las propiedades mecánicas resultan completamente diferentes, siendo en este caso muy deficientes, pues como consecuencia de la técnica preparativa no hay conexión del material entre los cristales superpuestos, como puede observarse en la Fig. 4.2a, ya que no existen moléculas conectivas y, además, el ajuste lateral es más bien pobre. Por ello, son quebradizos y tienen una resistencia a la tracción pequeña. El templado, sin embargo, mejora

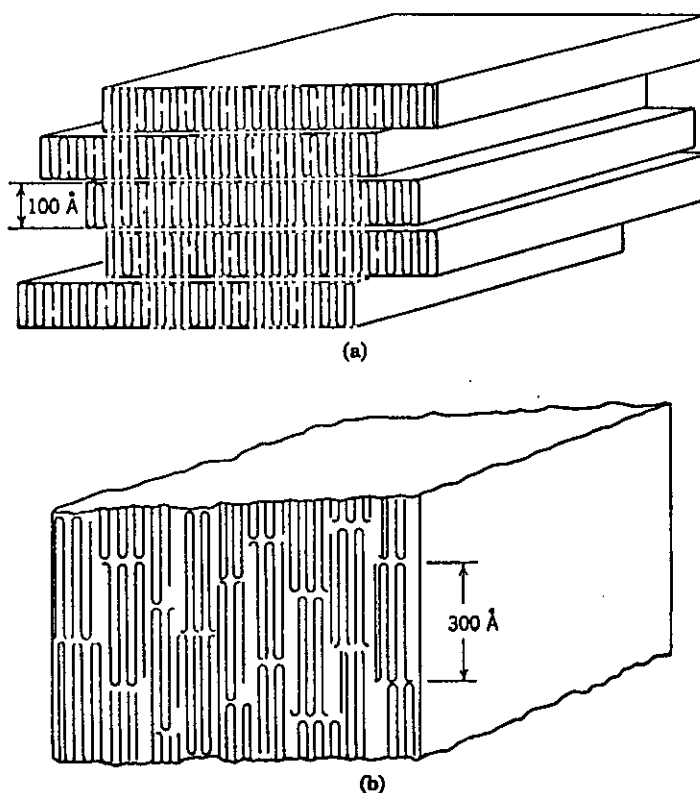


Fig. 4.2 Modelo de un entramado de monocristales de cadena plegada (a) formados originalmente (b) después del templeado⁴.

sus propiedades mecánicas como consecuencia de un incremento del ajuste lateral y del aumento del largo espaciado (Fig. 4.2b), ya que se produce una interpenetración de laminillas en la dirección de la cadena. Tales entramados pueden ser laminados y estirados, alcanzándose una estructura fibrosa extremadamente fuerte.

4.1.1.2 Estructura transcristalina

La cristalización desde el fundido en un gradiente de temperatura⁵ o en contacto con una superficie que actúa como sustrato nucleante, puede dar lugar a una estructura transcristalina con el eje de crecimiento de los cristales paralelo al gradiente o perpendicular al sustrato. La orientación de los otros dos ejes es al azar en el plano perpendicular a la dirección de crecimiento. La elevada concentración de núcleos primarios en el plano de crecimiento limita el crecimiento lateral de las esferulitas, por lo que el crecimiento posterior

está confinado a la dirección perpendicular al plano de núcleos primarios.

4.1.1.3 Estructura nucleada en fila

La cristalización a partir del fundido deformado, tal como sucede en el proceso de soplado o hilado de fibras, produce una estructura nucleada en fila⁶. Los núcleos lineales se forman paralelos a la dirección de deformación, conteniendo cadenas polímeras más o menos extendidas. Secundariamente, la nucleación epitaxial sobre la superficie de tales núcleos lineales produce laminillas de cadena plegada, las cuales están orientadas perpendiculares a la deformación. En tal caso, la muestra exhibe una orientación uniaxial alta de los ejes de la cadena en la dirección de deformación con orientación al azar de los ejes *a* y *b* perpendiculares a él. Si las laminillas en crecimiento están sometidas a una torsión helicoidal, la orientación de la cadena en la dirección de deformación se reemplaza por la orientación en la dirección de la velocidad de crecimiento máxima (perpendicular a la dirección de deformación) y por una orientación más al azar de los otros dos ejes. Tal estructura nucleada en fila presenta esferulitas cilíndricas paralelas (cilindritos) como elemento supercristalino básico.

La estructura nucleada en fila contiene dos tipos de cristales: una pequeña parte de cristales fibrilares (núcleos en fila), con cadenas parcial o incluso totalmente extendidas, y laminillas de cadena plegada de tipo normal como componente principal. Los primeros son los elementos más fuertes de la estructura, y dado que se hallan en escasa proporción dicha estructura no tiene unas buenas propiedades mecánicas.

Bajo determinadas condiciones térmicas y de deformación, el crecimiento radial de las laminillas de un cilindrito favorece la formación de puentes de moléculas conectivas localizados entre dos laminillas adyacentes^{7,8} (Fig. 4.3a). Si los puentes son suficientemente fuertes, las laminillas están como grapadas (Fig. 4.3b). Bajo un esfuerzo de tracción perpendicular a las laminillas toda la estructura puede deformarse, originándose una especie de panal (Fig. 4.3c) en donde las secciones libres de las laminillas actúan como muelles con una alta respuesta elástica, consecuencia de la flexión o la cizalla reversible de las laminillas del cristal. Dado que esta elasticidad es de origen energético decrece con el incremento de

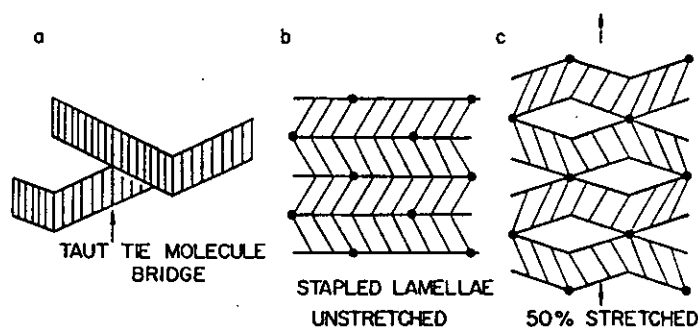


Fig. 4.3 Modelo de elastómero duro: (a) puente de molécula conectiva rígida generado durante el crecimiento; (b) laminillas paralelas grapadas; (c) laminillas deformadas con grandes huecos entre los puentes.

la temperatura, en contraste con la elasticidad entrópica del caucho.

4.1.1.4. Estructura fibrosa

La estructura fibrosa se origina por estirado no homogéneo con formación de cuello, por estirado homogéneo sin cuello a elevada temperatura, por estirado muy lento a temperatura baja y/o por extrusión. En los cuatro casos citados, la estructura laminar original queda destruida, de manera que el elemento estructural básico es ahora la microfibrilla y no la laminilla. La unidad organizativa más elevada de la estructura fibrosa es la fibrilla, constituida por un haz de microfibrillas paralelas altamente alineadas, formadas durante el estirado a partir de una pila de laminillas paralelas del material inicial (Fig. 4.4a). Cada fibrilla difiere en la orientación de la red y en la relación de estirado de las microfibrillas constituyentes de las fibrillas adyacentes (Fig. 4.4b), por lo que los límites entre éstas se debilitan y se favorece la formación de vacíos.

Al pasar por la zona del microcuello los bloques de cadenas plegadas de cada laminilla se incorporan a microfibrillas largas y altamente alineadas. Las conexiones entre cadenas laterales de los bloques dentro de las laminillas actúan como moléculas conectivas intrafibrilares (Fig. 4.5), uniendo axialmente las capas amorfas existentes entre los bloques consecutivos y casi totalmente orientados de la microfibrilla; por otra parte, en la muestra

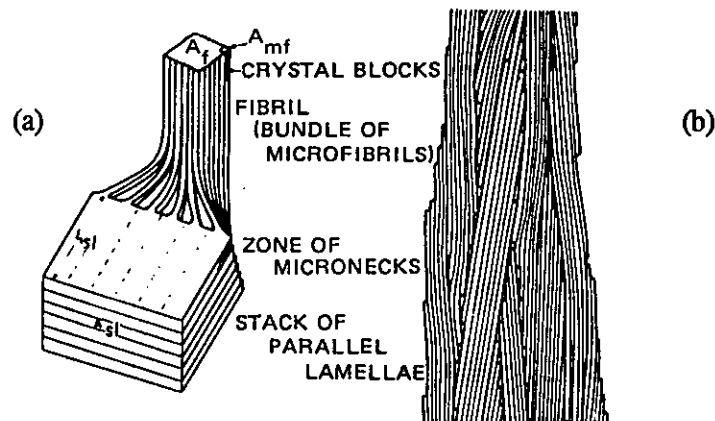


Fig. 4.4 (a) Modelo esquemático de la transformación, en una zona de cuello, de laminillas paralelas a un haz de microfibrillas alineadas (fibrilla). (b) Estructura fibrosa con fibrillas de longitud finita altamente alineadas. Las microfibrillas que originan una fibrilla difieren un poco en la orientación de la red y en la relación de estirado, con respecto a las correspondientes a las microfibrillas de las fibrillas adyacentes^o.

original con estructura laminar existían moléculas conectivas entre laminillas adyacentes, las cuales tras el proceso de deformación o extrusión unen distintas microfibrillas, de forma que se han transformado en moléculas conectivas interfibrilares (Fig. 4.5). Ambos tipos de moléculas conectivas imparten una gran resistencia a la tracción axial y aumentan el módulo elástico de la microfibrilla.

La transformación de la estructura laminar en fibrosa provoca cambios significativos en las propiedades del material, observándose valores más elevados del módulo axial, del esfuerzo en el punto de fluencia y de la resistencia a la tracción, y más bajos del alargamiento a rotura. Todas estas propiedades pueden incrementarse si a la estructura fibrosa se la somete a una posterior deformación plástica axial, cuyo efecto es la ordenación de la elevada fracción de moléculas conectivas (intra e intermoleculares) rígidas que unen los bloques del cristal como puentes cuasicristalinos, así como el empaquetamiento denso de las microfibrillas alineadas, si bien no conduce a una más alta perfección del cristal de los bloques¹⁰. Además, se pueden lograr módulos elásticos en dirección transversal mayores que en la muestra con estructura esferulítica, si se evita la formación de microvacíos longitudinales.

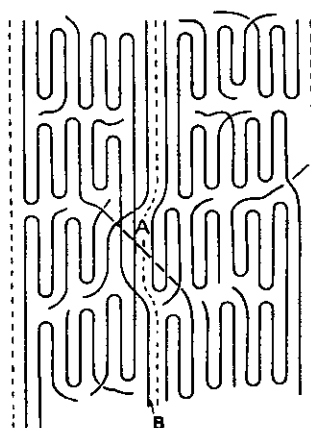


Fig. 4.5 Microfibrillas convencionales⁹, formadas con alternancia regular de bloques de cristales de cadena plegada y capas amorfas: (A) moléculas conectivas interfibrilares (B) moléculas conectivas intrafibrilares.

Las fibrillas presentan dos modos interdependientes de deformación plástica de la estructura fibrosa bajo tracción: uno es el movimiento de deslizamiento de una fibrilla sobre otras y el otro es la deformación en cizalla de las fibrillas provocada por el movimiento de deslizamiento de las microfibrillas. El primer modo es el responsable de la mayoría de la deformación observada macroscópicamente y también de la rotura final por formación de microgrietas a lo largo de la superficie externa de las fibrillas. La coalescencia de tales microgrietas conduce a la separación física de las fibrillas individuales, las cuales se pueden observar sobre la superficie de fractura de los materiales fibrosos estirados hasta relaciones altas. El movimiento de deslizamiento de las fibrillas produce también un esfuerzo de cizalla sobre las fibrillas más o menos oblicuas, y constituye el segundo modo de deformación. Dicho esfuerzo de cizalla es proporcional al grado de inclinación y a la resistencia a la deformación, la cual a su vez depende de la longitud de la fibrilla.

El desplazamiento por cizalla de las fibrillas durante la deformación plástica alarga las moléculas conectivas inter e intrafibrilares, siendo sustancialmente mayor la elongación de las primeras. Las segundas se hallan en el interior de la fibrilla, por lo que se verán afectadas por la deformación con posterioridad a aquellas que conectan dos fibrillas diferentes, pues el desplazamiento por cizalla de las fibrillas es muchas veces mayor que el de las microfibrillas dentro de una fibrilla.

4.1.2 MEDIDA DE LA ORIENTACIÓN: FUNCIONES DE ORIENTACIÓN

Un polímero parcialmente orientado puede considerarse como un agregado de unidades estructurales, definiéndose la orientación de cada una de ellas mediante tres ángulos θ , ϕ , Ψ , denominados ángulos eulerianos, que indican las tres rotaciones sucesivas que se necesitan para hacer coincidir los tres ejes cartesianos de la unidad con el sistema de ejes de referencia, de tal modo que la orientación puede definirse mediante una función de distribución de ellos. Si no existe orientación preferente en el plano perpendicular al eje de la fibra, deformación uniaxial, la función de distribución de orientaciones viene dada únicamente respecto del ángulo θ , que es el formado entre el eje de la fibra y la dirección de estirado, de forma que la expresión general para dicha función es:

$$P_n(\cos\theta) = 2\pi \int_0^\pi N(\theta) P_n(\theta) \sin\theta d\theta \quad [4.1]$$

en la que $N(\theta)$ es la probabilidad por unidad de ángulo sólido de que un enlace al azar forme un ángulo θ con la dirección de estirado y $P_n(\cos\theta)$ es el polinomio de grado n del valor medio de la función de distribución de orientaciones. Para el segundo momento se obtiene la expresión clásica de Hermans¹¹:

$$P_2(\cos\theta) = (3\overline{\cos^2\theta} - 1)/2 = \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}} \quad [4.2]$$

La Tabla 4.1 detalla las diversas técnicas experimentales que permiten calcular las funciones de distribución de orientación de los polímeros¹².

4.1.3 ESQUEMAS TEÓRICOS DE ORIENTACIÓN EN POLÍMEROS

La determinación de la orientación presente en un polímero es compleja. Por ello, se emplean esquemas teóricos para determinarla a partir de la deformación macroscópica ocurrida a causa del proceso de estirado o del procesado.

El primero de tales esquemas fue propuesto por Kunh y Grün¹³, para estudiar la aparición de anisotropía óptica en caucho por efecto del estirado, y considera al polímero como un entramado de cadenas flexibles; por efecto de la deformación, las componentes del

Tabla 4.1

Técnicas que aportan información sobre la orientación de un polímero

Método	Parte de la estructura caracterizada	Funciones de orientación (valores medios)	Limitaciones teóricas	Limitaciones experimentales
Birrefringencia	Agregados moleculares	$\cos^2\theta, \cos^2\theta\cos^2\phi$	Presupone el esquema de aditividad para las polarizabilidades, que no siempre es cierto. También puede ocurrir la birrefringencia de forma.	Se requieren muestras transparentes.
Dicroísmo infrarrojo	Enlaces moleculares. Pueden especificarse regiones cristalinas o amorfas	$\cos^2\theta, \cos^2\theta\cos^2\phi$	Supone que el cambio del momento dipolar corresponde a la dirección del enlace, lo cual no siempre es correcto.	Se requieren muestras muy delgadas. Dificultades con las bandas superpuestas y en la determinación de la línea de base.
Espectroscopía Raman	Enlaces moleculares. Pueden especificarse regiones cristalinas o amorfas	$\cos^2\theta, \cos^4\theta, \cos^2\theta\cos^2\phi$	Relacionar los cambios de polarizabilidad con las direcciones en las moléculas no es tan sencillo como suponer la correspondencia con una dirección de enlace	Se necesitan muestras transparentes, con poca o ninguna fluorescencia
Resonancia magnética nuclear de banda ancha	Agregados moleculares. Pueden distinguirse regiones cristalinas y amorfas en casos favorables. Determina vectores internucleares	$\cos^2\theta, \cos^4\theta, \cos^2\theta\cos^2\phi, \cos^6\theta, \cos^8\theta$	Requiere el conocimiento de la estructura para dar un modelo para las posiciones de los núcleos magnéticos	La anisotropía magnética no siempre es suficientemente grande.
Fluorescencia polarizada	Agregados moleculares, si se usan moléculas trazadoras	$\cos^2\theta, \cos^4\theta$	Es difícil relacionar los ejes de fluorescencia con la dirección de la cadena del polímero.	El polímero debe ser fluorescente o se debe marcar con una molécula fluorescente
Difracción de Rayos-X	Regiones cristalinas	Caracterización completa, cualquier función de orientación		El ruido de la línea base puede dificultar los cálculos

vector longitud de cada segmento de cadena cambian en la misma proporción en que lo hacen las correspondientes dimensiones macroscópicas de la muestra, de tal modo que el desplazamiento relativo de los extremos de la cadena viene definido por la deformación observable externamente (esquema afín).

Siguiendo este esquema de deformación, los valores del segundo momento de la función de orientación (ecuación [4.2]) están relacionados con la razón de estirado λ y el número de enlaces entre entrelazamientos N , por la expresión¹⁴:

$$P_2(\cos\theta) = \frac{1}{5N} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right) + \text{potencias superiores} \quad [4.3]$$

La expresión [4.3], en la cual las potencias superiores pueden despreciarse, sólo resultará válida en el caso de valores de la relación de estirado que cumplan la condición $\lambda < N^{1/2}$, ya que cuando $\lambda = N^{1/2}$ las cadenas que estaban inicialmente en la dirección de estirado se encuentran totalmente extendidas, y aunque las que no estaban paralelas sólo llegan a alinearse para relaciones de estirado mayores, las que ya llegaron a su límite de extensibilidad han de girar o deslizarse al continuar el proceso de estirado. Para obviar esta dificultad teórica en la aplicación de la expresión [4.3] se han obtenido aproximaciones muy satisfactorias para $\lambda \geq N$. Una de ellas es¹⁵:

$$P_2(\cos\theta) = 1 - \frac{128N^{1/2}}{175\lambda} \quad [4.4]$$

A este esquema afín de deformación se ajustan muchos polímeros en estado amorfo cuando se estiran a temperaturas superiores a la de su transición vítrea, como es el caso del poli(tereftalato de etileno)¹⁶. Sin embargo, cuando se estiran polímeros semicristalinos o para estirado en frío de polímeros amorfos, los valores de la birrefringencia son muy elevados aun para deformaciones bajas. Ello puede explicarse si consideramos formado el polímero por unidades anisótropas con isotropía transversal, cuyos ejes de simetría giran durante el proceso de estirado de la misma forma que lo harían las líneas que unen pares de segmentos en la muestra macroscópica. Esta suposición, semejante a la del esquema afín pero que no tiene en cuenta el cambio de longitud de las unidades sometidas a deformación, fue llamada por Ward esquema de deformación pseudo-afín^{17,18}. Según este esquema, el estirado hasta una relación λ sólo afecta al valor del ángulo θ (formado entre el eje de simetría del segmento de cadena y la dirección de estirado), que pasa a valer θ' , cumpliéndose la relación:

$$k = \frac{\operatorname{tg} \theta'}{\operatorname{tg} \theta} = \lambda^{-3/2} \quad [4.5]$$

El valor del segundo momento de la función de distribución de orientaciones para el esquema pseudo-afín se calcula en función de [4.5], y tiene la expresión¹⁹:

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2} \left\{ \frac{2+k^2}{1-k^2} - \frac{3k \cos^{-1} k}{(1-k^2)^{3/2}} \right\} \quad [4.6]$$

Los valores de las funciones de orientación [4.3] y [4.6] servirán para establecer los mecanismos de la deformación en cada caso, teniendo en cuenta la temperatura a que se ha llevado a cabo ésta (superior o inferior a la temperatura de transición vítrea) y la velocidad de deformación.

A modo de ejemplo, la Figura 4.6 representa los valores de los momentos segundo y cuarto de la función de distribución de orientaciones, calculados según los esquemas afín y pseudo-afín. En el caso del segundo momento se han utilizado para su cálculo las expresiones [4.3] y [4.6], mientras que las usadas para calcular el cuarto, que son más complicadas y no se reproducirán aquí, han sido tomadas de la bibliografía¹⁸.

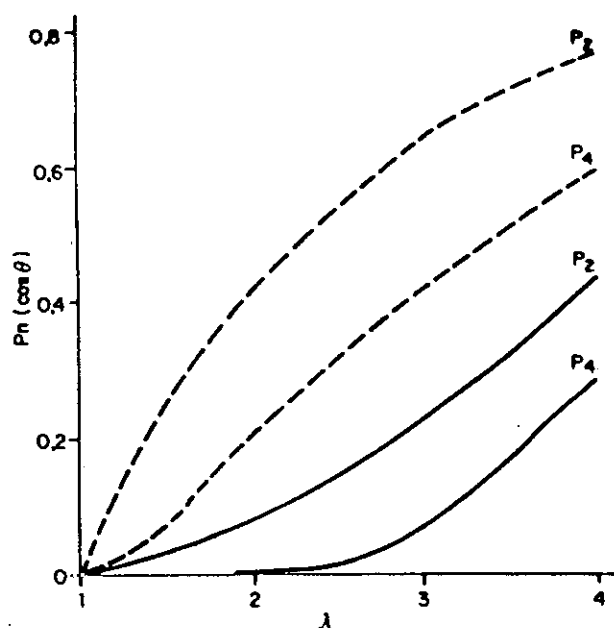


Fig. 4.6 Valores de los momentos segundo y cuarto de la función de distribución de orientaciones respecto de la relación de estirado. Las curvas están calculadas de acuerdo con los esquemas afín (línea continua) para $N = 10$ y pseudo-afín (línea discontinua).

4.2 BIRREFRINGENCIA

4.2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La radiación electromagnética puede describirse como una onda, y su propagación a través de un medio viene dada por la expresión

$$c = v \lambda \quad [4.7]$$

donde c es la velocidad de propagación, v es la frecuencia y λ la longitud de onda. La frecuencia de un haz de luz monocromática no varía con el cambio de medio, aunque sí lo hacen tanto la velocidad como la longitud de onda, por lo que el índice de refracción, n , se define en función de esos cambios como:

$$n = \frac{c_o}{c_m} = \frac{\lambda_o}{\lambda_m} \quad [4.8]$$

en donde los subíndices o y m se refieren al vacío y al medio material, respectivamente. Si el medio es el aire el índice de refracción es prácticamente la unidad, mientras que si la luz pasa a través de un medio material diferente del aire su velocidad disminuye. El índice de refracción ($n > 1$) correspondiente, está relacionado con la polarizabilidad del medio, P , mediante la expresión de Lorenz-Lorentz:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi P \quad [4.9]$$

definiéndose dicha polarizabilidad como:

$$P = \alpha N \quad [4.10]$$

donde N es el número de moléculas y α es la polarizabilidad de una molécula, que a su vez depende de la radiación incidente, E , y del momento dipolar inducido por ésta en los electrones de la molécula, $\bar{\mu}$, de acuerdo con la expresión:

$$\alpha = \frac{\bar{\mu}}{E} \quad [4.11]$$

Por consiguiente, la polarizabilidad mide la facilidad con que se deforma la molécula y por ello proporciona información sobre las fuerzas moleculares de enlace.

La mayoría de las moléculas son ópticamente anisótropas, pero al estar distribuidas al azar, la polarizabilidad media es nula; cuando un polímero se deforma uniaxialmente, las cadenas se orientan en la dirección de estirado y aunque las moléculas presentan isotropía cilíndrica su conjunto resulta anisótropo, siendo la birrefringencia, Δn , la diferencia entre los índices de refracción correspondientes a las direcciones paralela y normal a la de estirado:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad [4.12]$$

Los electrones de los dipolos situados en la cadena principal del polímero presentan una interacción mayor con los fotones cuando el rayo de luz sigue la dirección de estirado. Por ello, en esta dirección la velocidad de la luz es menor, y el índice de refracción mayor, que en la dirección transversal, y ocurre lo contrario cuando los dipolos están en las cadenas laterales del polímero.

La birrefringencia puede determinarse¹⁸ midiendo separadamente los índices de refracción, lo cual puede hacerse con exactitud por inmersión de la fibra en líquidos de índice de refracción conocido y utilizando un microscopio interferométrico; también puede usarse un simple microscopio polarizante aplicando el método de la línea de Becke o el de la sombra. Para determinar la birrefringencia directamente se usan compensadores, colocados entre los polarizadores a un ángulo de 45° , cuya misión es compensar la diferencia de camino óptico de la luz en las dos direcciones, normales entre sí, de medida de los índices de refracción. Cuando el eje del compensador está girado 45° respecto a los del polarizador y analizador, aparecen una serie de franjas equidistantes, debidas a variaciones del retardo óptico de la radiación que atraviesa el compensador. Si esta radiación es luz blanca las franjas que se observan son coloreadas y se sitúan simétricamente a ambos lados de la franja negra central. Al observar una muestra anisótropa, esta franja negra se desdobra y su desplazamiento a ambos lados respecto del origen proporciona una medida del retardo óptico producido por la muestra, que se determina a partir de las tablas de calibrado del compensador. Los compensadores pueden ser de cuñas o giratorios y de cuarzo o de calcita, según el retardo a medir. Este retardo, Γ , está relacionado con el espesor de la muestra estirada, e , y con la birrefringencia, Δn , por la expresión:

$$\Delta n = \Gamma / e \quad [4.13]$$

Dado que la birrefringencia se produce por incrementos anisótropos de la

polarizabilidad, se le puede aplicar el principio de aditividad de las polarizabilidades. Si se considera el modelo bifásico para un polímero semicristalino, tanto la fase amorfa como la cristalina cooperarán al valor de la birrefringencia total, aunque la deformación global no afecta necesariamente por igual a ambas fases. Además de esta birrefringencia de orientación, producida por la deformación de las fases cristalina y amorfa, el valor de la birrefringencia total puede estar influido por otros dos componentes. En primer lugar por la birrefringencia de deformación, que aparece por modificación de la celdilla de sólidos cristalinos isótropos o por distorsión de enlaces en vidrios. En segundo lugar por la birrefringencia de forma, que puede aparecer en sistemas multicomponentes cuando el medio contiene dos fases con índices de refracción diferentes y una dimensión comparable con la longitud de onda de la luz empleada.

De acuerdo con lo indicado anteriormente, la birrefringencia total en polímeros semicristalinos puede descomponerse en tres sumandos diferentes:

$$\Delta n_T = f_a \Delta n_a^o + f_c \Delta n_c^o (1 - \alpha) + \Delta n_f \quad [4.14]$$

En la expresión [4.14] los subíndices a, c y f se refieren a las componentes amorfa, cristalina y de forma, respectivamente, $1 - \alpha$ es el grado de cristalinidad del polímero y f_a y f_c son los factores de orientación correspondientes a cada una de las fases.

Las dificultades de aplicación de la expresión [4.14] han hecho que sea poco utilizada, a pesar de haber sido propuesta hace muchos años^{11,20}. Uno de los principales escollos con que se tropieza al evaluar las componentes de la birrefringencia total es la dificultad de conocer los valores de la birrefringencias intrínsecas del cristal totalmente orientado, Δn_c^o , y de la fase amorfa perfectamente orientada, Δn_a^o . Estos valores pueden determinarse a partir de la pendiente m y la ordenada en el origen b de la recta obtenida a partir de la representación gráfica:

$$\frac{\Delta n_T}{(1 - \alpha)f_c} \text{ vs. } \frac{\alpha f_a}{1 - \alpha f_c} \quad [4.15]$$

La expresión anterior proviene de un reagrupamiento de términos en [4.14], considerando nula la birrefringencia de forma, y para su aplicación hay que conocer los valores experimentales de Δn_T , α , f_a y f_c .

4.2.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las medidas de birrefringencia se han realizado mediante compensadores giratorios Ehringhaus, con los que se obtienen directamente valores del retardo óptico (diferencia de camino de la luz en las direcciones perpendiculares entre sí), que dividido entre el espesor de la zona observada con el compensador da directamente la birrefringencia, de acuerdo con la expresión [4.13].

Los compensadores se acoplaron a un microscopio de luz polarizada Amplival D y los espesores de las muestras se midieron mediante un micrómetro ($\pm 1 \mu\text{m}$). Las medidas se efectuaron en zonas de la probeta estiradas homogéneamente, y esta homogeneidad se controló evaluando en la probeta estirada la distancia entre señales inicialmente equidistantes en la probeta sin estirar. Los errores sistemáticos²¹ de las medidas de birrefringencia son siempre inferiores al 10%.

4.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.3.1 Influencia de las variables del proceso de deformación sobre la birrefringencia

La orientación desarrollada por los copolímeros VAE depende de las condiciones en las que se ha llevado a cabo el estirado uniaxial, es decir de la temperatura y velocidad de deformación, y de la relación de estirado final, además de la historia térmica impuesta a los copolímeros y de la composición de éstos (Figs. 4.7, 4.8 y 4.9).

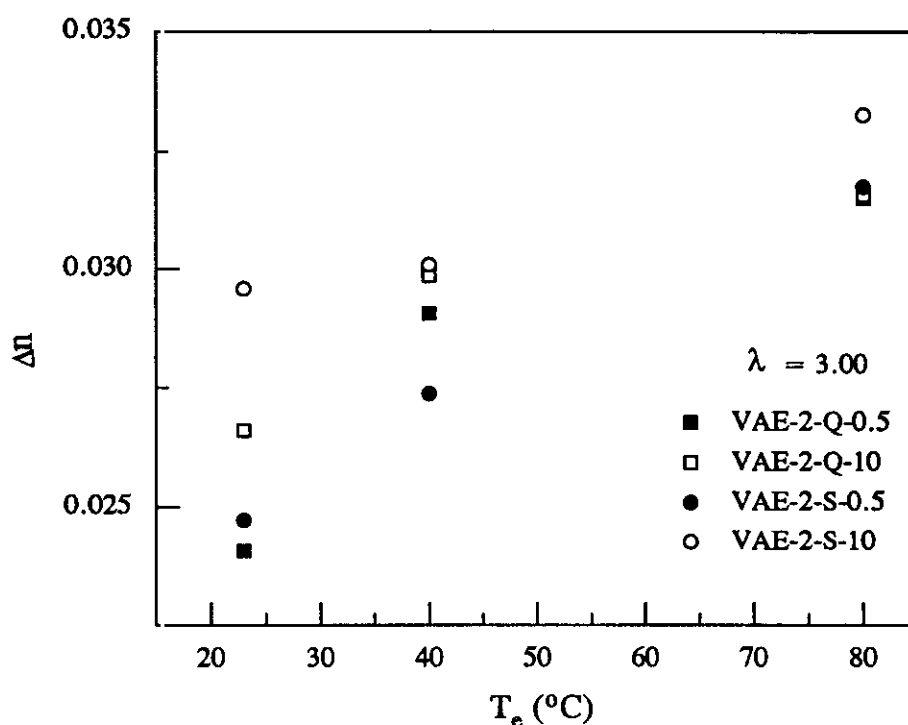


Fig. 4.7 Variación de la birrefringencia con la temperatura de estirado para VAE-2 deformado hasta una relación de 3, para ambas velocidades de estirado, 10 y 0.5 cm min⁻¹, y ambos tratamientos térmicos, Q y S.

En las Figs. 4.7 y 4.8 se observa el incremento de la birrefringencia con la temperatura de estirado; tal circunstancia, general para los tres copolímeros, indica que la orientación preferencial de las cadenas macromoleculares en la dirección de estirado aumenta conforme lo hace la temperatura, para una misma relación de estirado. De ahí que a 80°C el valor de la birrefringencia sea el más alto. Este comportamiento es debido al carácter

semicristalino de los copolímeros VAE, pues incluso a temperaturas superiores a la T_g (80°C) la deformación tiene lugar a través de cuello (como se discutió en el capítulo 2). En polímeros amorfos se ha observado el efecto contrario¹⁹, es decir, una disminución de la birrefringencia a temperaturas superiores a la de transición vítrea, como consecuencia de la variación del mecanismo de deformación con la temperatura, ya que a temperaturas inferiores a la T_g la deformación tiene lugar a través de cuello, como en los polímeros semicristalinos, mientras que por encima de la T_g la deformación transcurre homogéneamente, de forma que se produce una menor alineación de las macromoléculas dada la elevada movilidad de las cadenas. En cambio, en los polímeros semicristalinos, los cristalitos imponen restricciones a la movilidad, de manera que las cadenas tienden a ordenarse paralelamente a la dirección de estirado y por ello los valores de birrefringencia aumentan con la temperatura, excepto si la temperatura de estirado está próxima a la T_m del polímero como sucede en el LDPE estirado a 80°C , de manera que en este caso se observa una disminución de la birrefringencia a estas temperaturas como sucede en el caso de los polímeros amorfos.

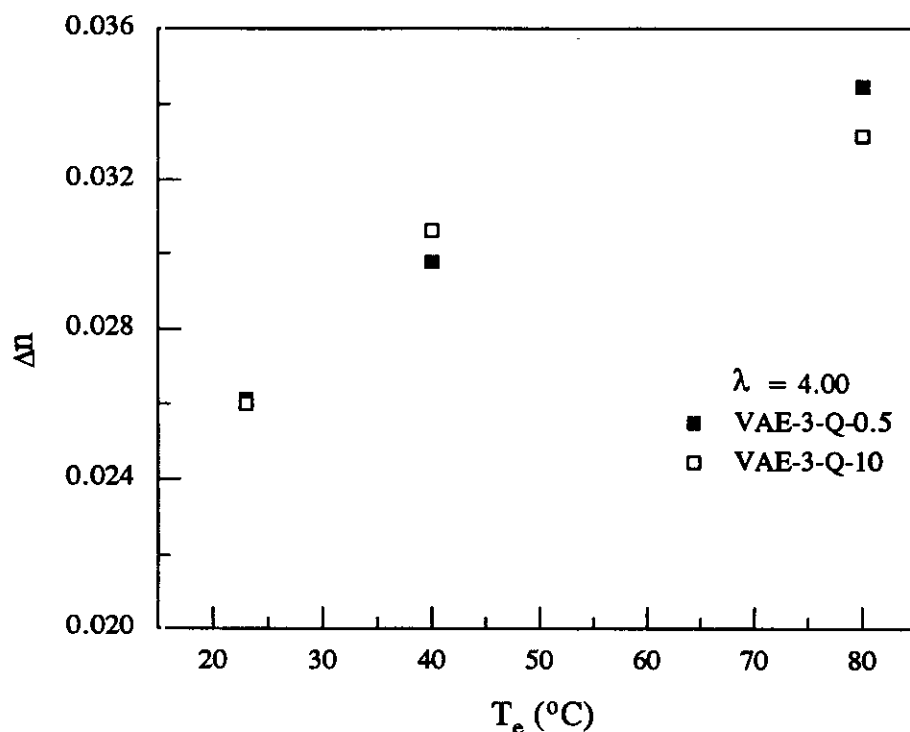


Fig. 4.8 Variación de la birrefringencia con la temperatura para VAE-3-Q con una relación de estirado de 4, para ambas velocidades de estirado, 10 y 0.5 cm min^{-1} .

En dichas Figs. 4.7 y 4.8 puede apreciarse que los valores de birrefringencia mayores los presentan, en términos generales, las muestras estiradas a la mayor velocidad, 10 cmmin^{-1} como consecuencia de la más elevada orientación de las cadenas macromoleculares en la dirección de estirado, ya que a velocidades pequeñas se puede producir simultáneamente la reorganización de las cadenas provocando la disminución del alineamiento.

La Fig. 4.7 también muestra la influencia de la historia térmica, observándose de forma general en los diferentes copolímeros que a igualdad de las restantes variables, los valores más elevados de birrefringencia se obtienen para las muestras con tratamiento térmico S, debido a que dicho tratamiento provoca una mayor cristalinidad en las muestras (Capítulo 1) y los cristalitos son los responsables de imponer unas mayores restricciones a la movilidad. Por ello, en las muestras S existe una menor posibilidad de reorganizaciones de las cadenas que en las muestras Q.

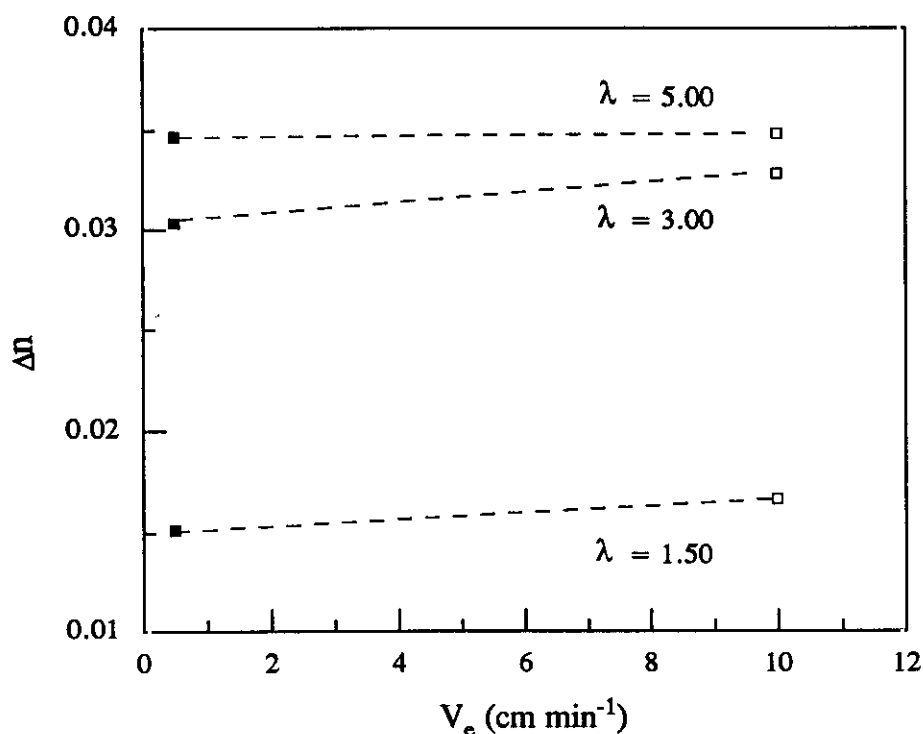


Fig. 4.9 Variación de la birrefringencia con la velocidad de estirado para VAE-1-Q a 80°C y diferentes relaciones de estirado, para ambas velocidades de estirado, 10 y 0.5 cm min^{-1} .

Por último, la Fig. 4.9 pone de manifiesto, para VAE-1-Q a 80°C, que el valor de la birrefringencia apenas se ve alterado con la velocidad de estirado, si bien aumenta significativamente con la relación de estirado (para ambas velocidades) ya que las cadenas están más orientadas en la dirección de estirado. Este resultado es una característica general para todos los copolímeros y para todas las temperaturas.

4.2.3.2 Esquemas de orientación de los copolímeros totalmente hidrolizados

En el apartado 4.1.3 se comentó la existencia de dos esquemas teóricos de orientación diferentes: afín y pseudo-afín. El primero de ellos es aplicable a polímeros amorfos estirados a temperaturas superiores a la de su transición vítrea mientras que el segundo reproduce el comportamiento de polímeros semicristalinos y de amorfos estirados en frío. Por ello, dado que los copolímeros estudiados y sus homopolímeros correspondientes son semicristalinos y el proceso de estirado transcurre a través de cuello, cabe esperar que los resultados se ajusten al esquema teórico de orientación pseudo-afín.

El conocimiento exacto del esquema experimental de orientación desarrollado por los distintos copolímeros requiere el cálculo de la birrefringencia máxima, Δn_{\max} , de cada uno de ellos, y éste puede realizarse bien con la suposición de que los copolímeros VAE reproducen correctamente el esquema pseudo-afín, mediante una representación gráfica Δn vs $P_2(\theta)_{\text{teo}}$ cuya pendiente es Δn_{\max} de acuerdo con la expresión [4.2]; o bien sin ningún tipo de presunción, considerando que la Δn_{\max} es aquella que alcanza el copolímero cuando su relación de estirado es infinita y viene dada por la ordenada en el origen de la representación Δn vs $1/\lambda$. En la presente Memoria se procedió a ambos cálculos y los resultados para los homopolímeros y los diferentes copolímeros se recogen en la Tabla 4.2. La Fig. 4.10 muestra ambas representaciones para VAE-2, a modo de ejemplo.

Considerando el ajuste de los resultados experimentales en ambas representaciones (los coeficientes de correlación bajo la suposición del esquema pseudo-afín son superiores a 0.990 y para la segunda representación, superiores a 0.986) se puede afirmar que reproducen el esquema teórico de orientación pseudo-afín.

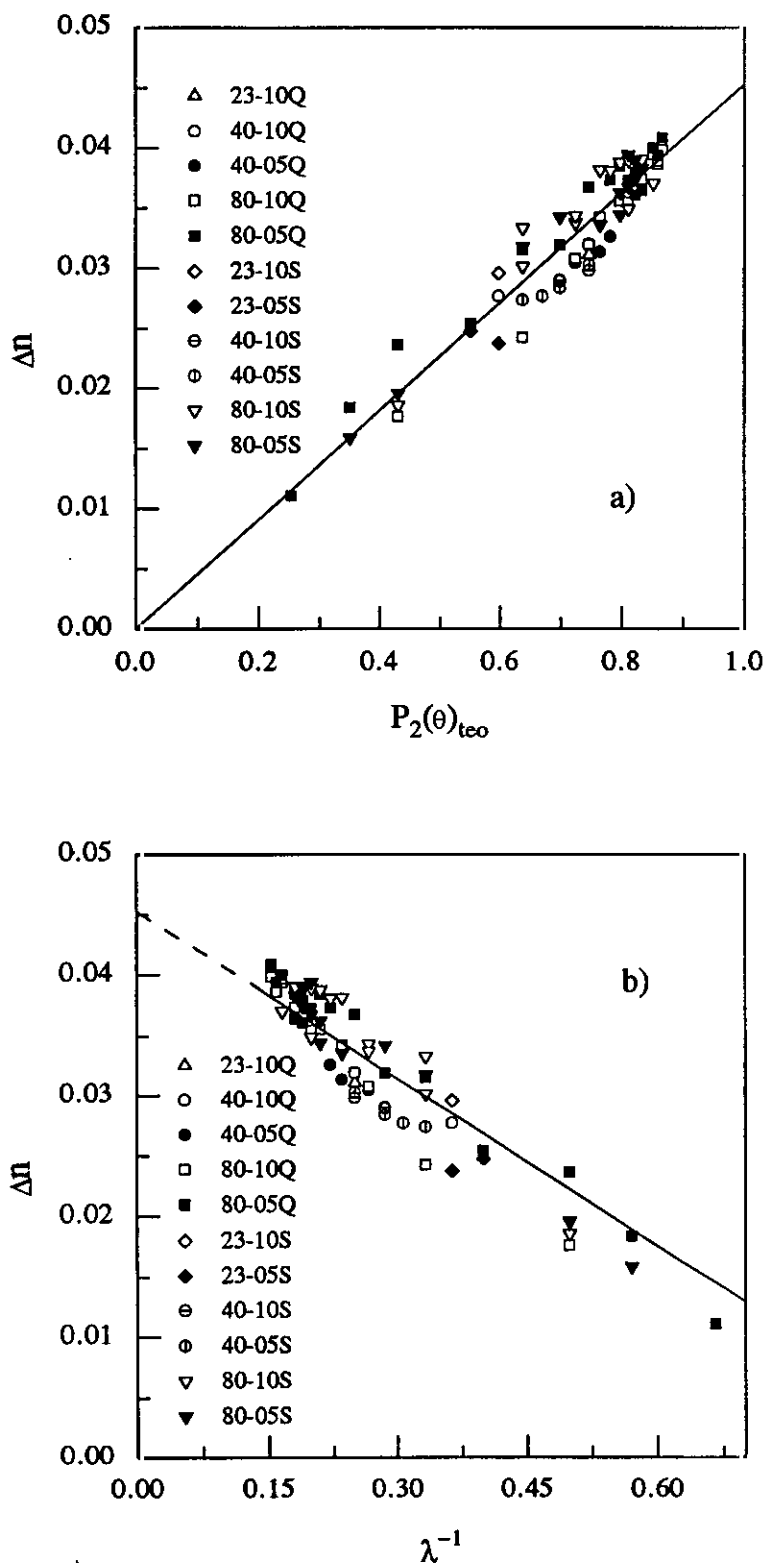


Fig. 4.10 Determinación de la birrefringencia máxima para el copolímero VAE-2: a) mediante la suposición del esquema pseudo-afín, b) mediante extrapolación a relación de estirado infinita.

Los resultados de la Tabla 4.2 muestran que el valor más elevado de birrefringencia máxima corresponde al PE, y en los copolímeros dicha birrefringencia máxima disminuye al aumentar el contenido de alcohol vínlico, aunque los tres copolímeros presentan valores más parecidos. La Fig. 4.11 muestra tentativamente la variación de Δn_{\max} con la fracción molar de alcohol vínlico. Se ha de indicar que el cálculo de la birrefringencia máxima del PVAL se ha realizado con un número muy pequeño de datos dada la dificultad encontrada en el estirado uniaxial de este polímero. Cabe señalar que el valor aquí hallado es inferior al encontrado previamente^{22,23}, aunque también es necesario puntualizar que tanto la preparación de las muestras orientadas - en la referencia²³ utilizan películas preparadas por gelificación de manera que se parte de un estado de orientación de las cadenas diferente -, como la magnitud²² a partir de la que se calcula Δn_{\max} son distintas. La birrefringencia máxima encontrada para el PE está de acuerdo con la hallada anteriormente en nuestro grupo²⁴ y con la dada por otros autores²⁵.

Las Figs. 4.12-4.15 evidencian que los diferentes copolímeros VAE analizados y sus homopolímeros verifican el esquema teórico de orientación pseudoafín, como era previsible por tratarse de polímeros semicristalinos, en los que la presencia de los cristalitos dificulta la movilidad molecular y obliga a los segmentos macromoleculares a girar en lugar de aumentar su longitud, tal y como se presupone en dicho esquema teórico.

Tabla 4.2

Valores de birrefringencia máxima para los homopolímeros y los copolímeros VAE totalmente hidrolizados

Muestra	$\Delta n_{\max}^{\text{pseudoafin}}$	$\Delta n_{\max}^{\text{sin suposición}}$
PVAL	0.0308	0.0287
VAE-1	0.0445	0.0445
VAE-2	0.0452	0.0453
VAE-3	0.0454	0.0461
PE	0.0525	0.0527

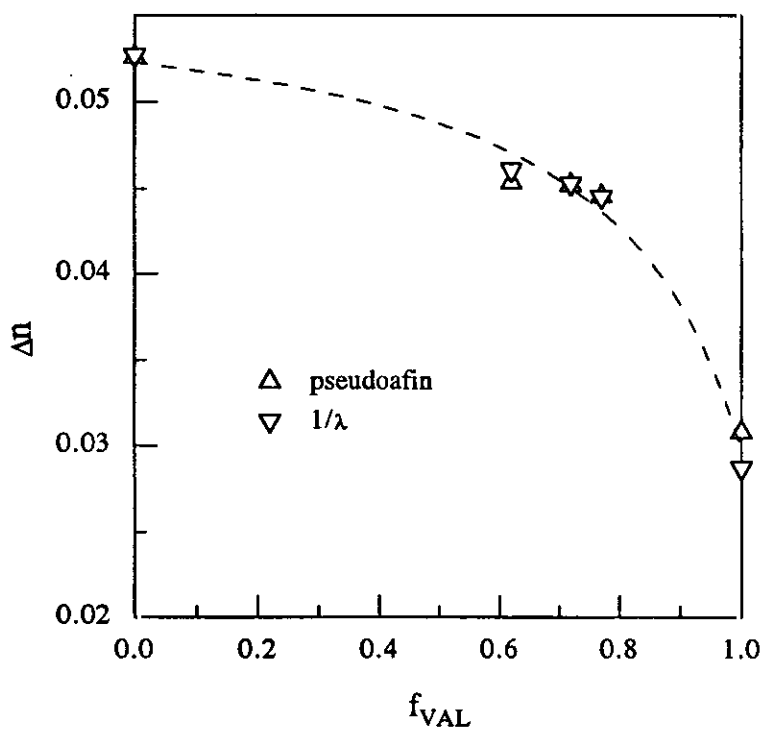


Fig. 4.11 Variación de la birrefringencia máxima con el contenido en alcohol vinílico.

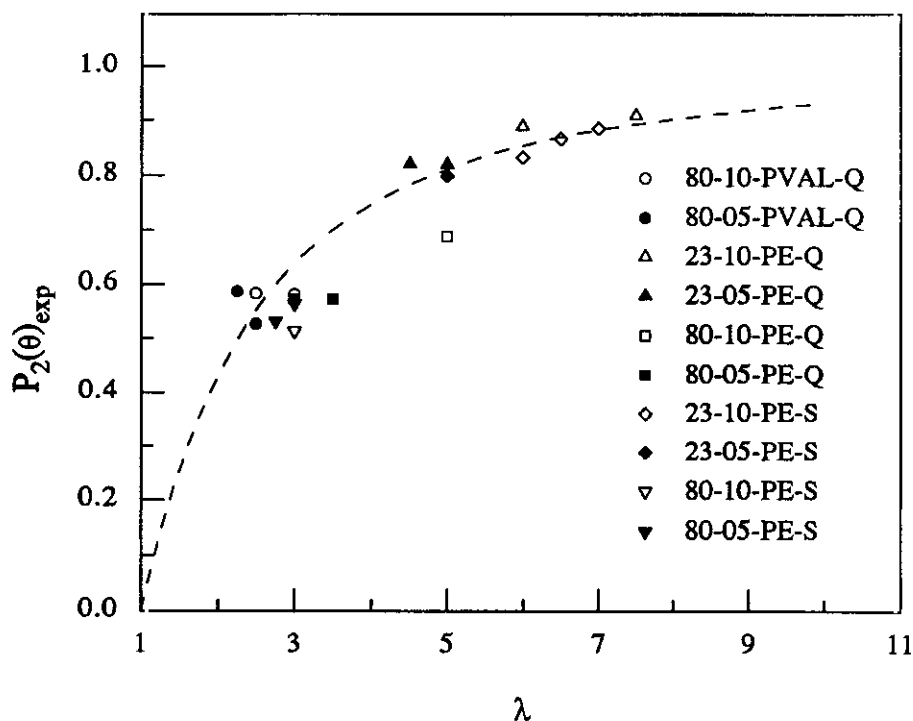


Fig. 4.12 Ajuste de la función de orientación de los homopolímeros, PVAL y PE al esquema de deformación pseudoafín (- - - -) ($\Delta n_{max} = 0.0308$ y 0.0525 respectivamente).

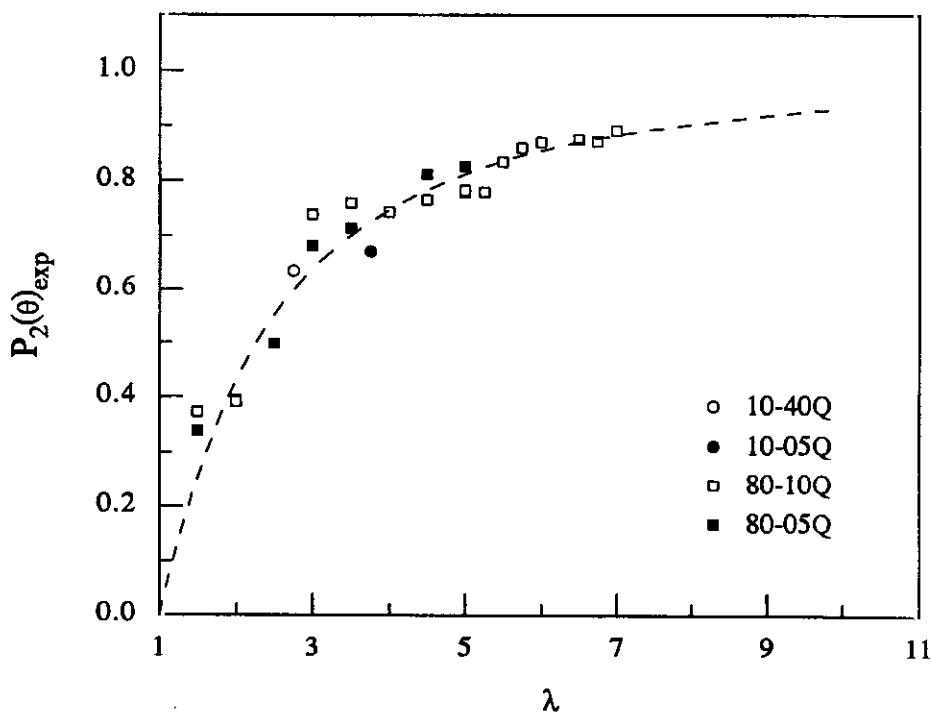


Fig. 4.13 Ajuste de la función de orientación del copolímero VAE-1 al esquema de deformación pseudoafín (- - - -) ($\Delta n_{max} = 0.0445$).

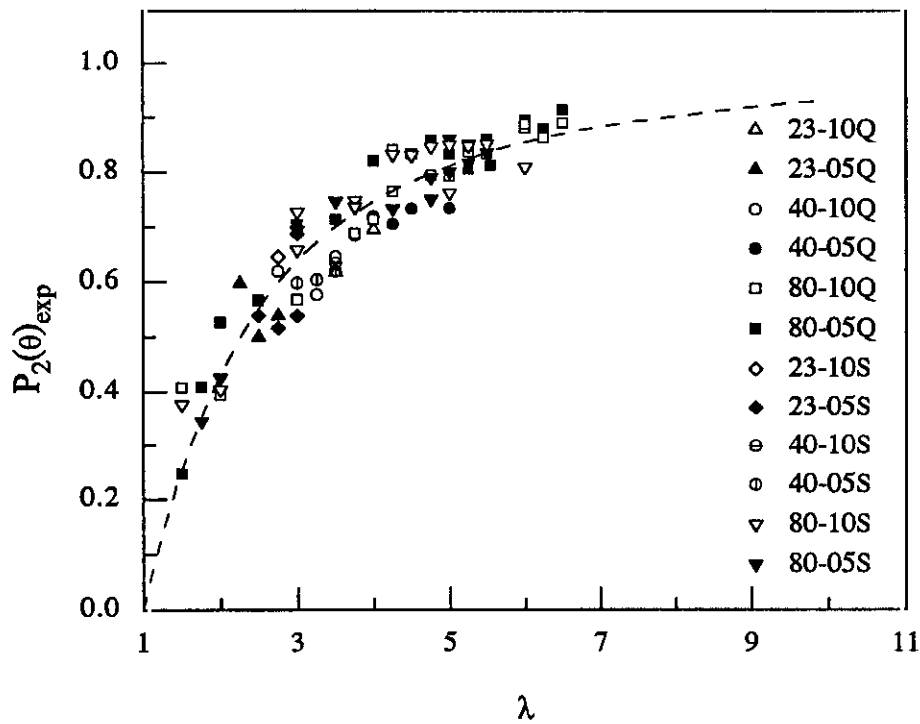


Fig. 4.14 Ajuste de la función de orientación del copolímero VAE-2 al esquema de deformación pseudoafín (- - - -) ($\Delta n_{max} = 0.0452$).

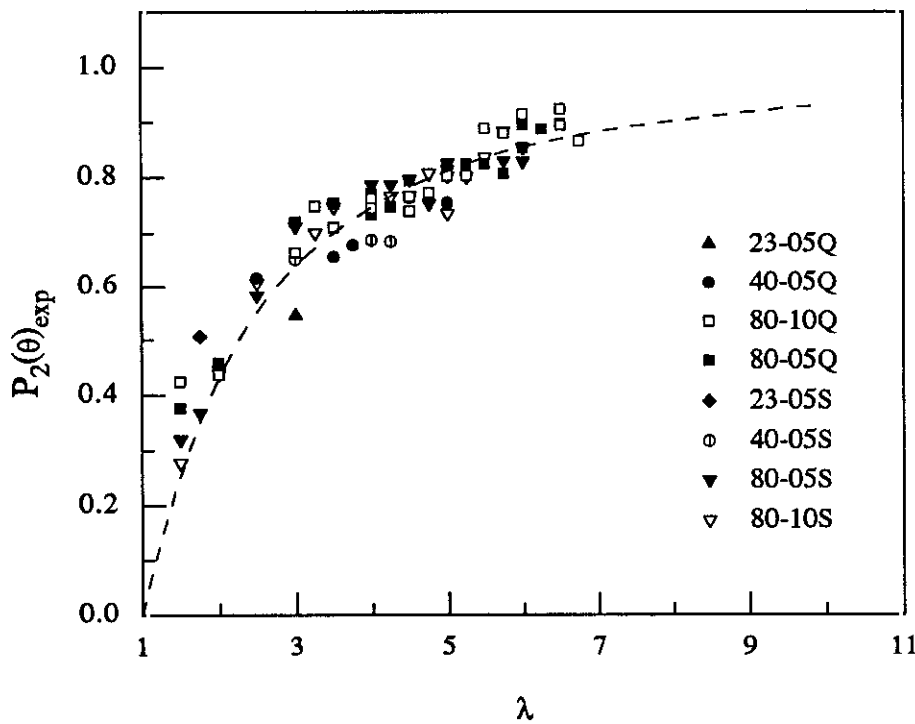


Fig. 4.15 Ajuste de la función de orientación del copolímero VAE-3 al esquema de deformación pseudoafín (- - - -) ($\Delta n_{max} = 0.0454$).

4.2.3.3 Esquemas de orientación de los copolímeros con grupos acetato residuales

Las variables del proceso de deformación afectan a estos copolímeros en el mismo sentido que a aquéllos totalmente hidrolizados, es decir, se observa un aumento de la birrefringencia con la temperatura, con la velocidad de estirado y con la relación de estirado final. Para el conocimiento del esquema de orientación experimental se procedió al cálculo de la birrefringencia máxima mediante los dos métodos anteriormente referidos y los resultados hallados se detallan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3

Valores de birrefringencia máxima para los copolímeros VAE con grupos acetato residuales

Muestra	$\Delta n_{\max}^{\text{pseudo-afín}}$	$\Delta n_{\max}^{\text{sin suposición}}$
VAE-2	0.0452	0.0453
VAEAc-1	0.0439	0.0437
VAEAc-2	0.0429	0.0408

La buena concordancia de los valores de birrefringencia máxima calculados por ambos procedimientos indica que estos copolímeros con un pequeño contenido de grupos acetato, al igual que los totalmente hidrolizados, reproducen correctamente el esquema de orientación pseudo-afín -como se observa en las Figs. 4.16 y 4.17-, circunstancia esperada dado que la fracción molar de grupos residuales es muy pequeña, y por ello, estos copolímeros son cristalinos (Capítulo 1). Los grupos acetato, como se deduce de la Tabla 4.3, disminuyen la birrefringencia máxima.

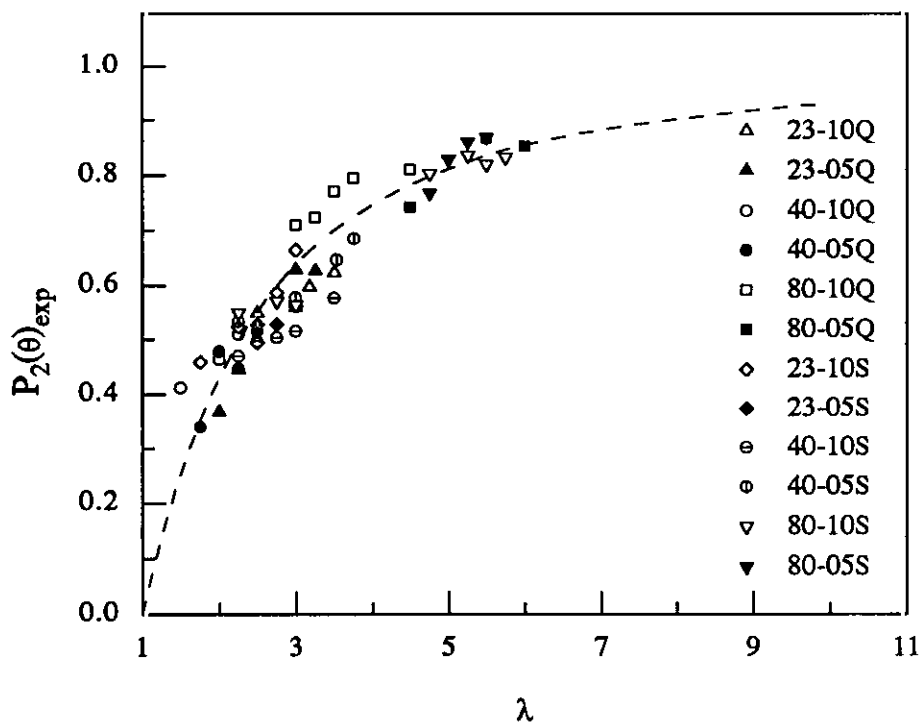


Fig. 4.16 Ajuste de la función de orientación del copolímero VAEAc-1 al esquema de deformación pseudoafín (----) ($\Delta n_{max} = 0.0439$).

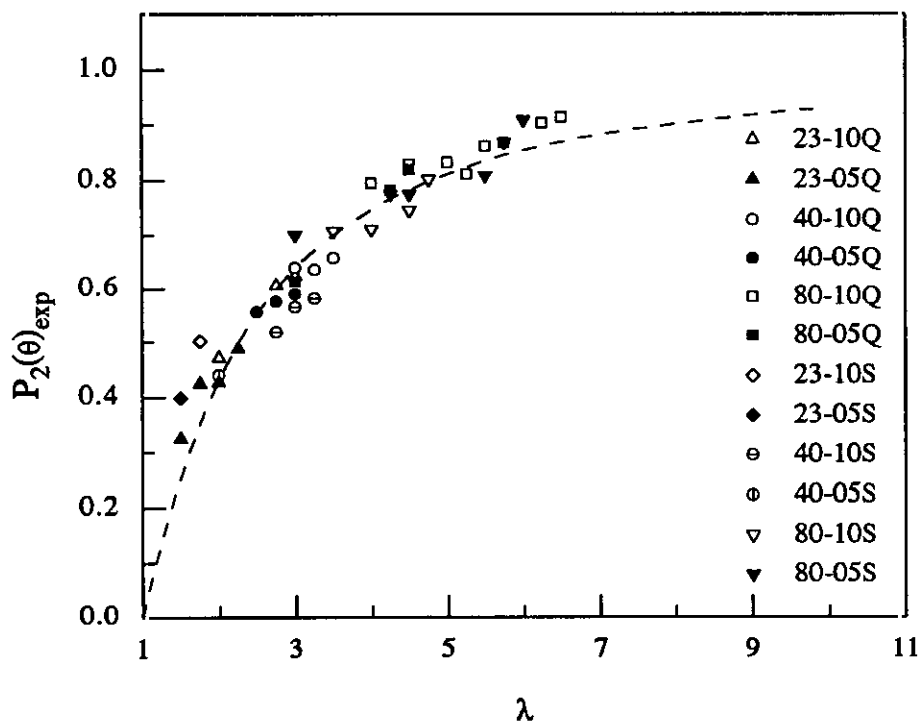


Fig. 4.17 Ajuste de la función de orientación del copolímero VAEAc-2 al esquema de deformación pseudoafín (----) ($\Delta n_{max} = 0.0429$).

4.3 DICROÍSMO INFRARROJO

4.3.1 CONSIDERACIONES GENERALES

La absorción en la región IR del espectro (de 4000 a 400 cm^{-1}) es función de la energía interna de la molécula y produce una variación de los niveles de energía rotacional y vibracional del estado fundamental de la molécula, provocando los movimientos correspondientes de los átomos que la constituyen. La separación de los niveles vibracionales es unas mil veces superior a la de los rotacionales, por lo que los modos rotacionales de movimiento aportan información sobre la estructura fina de las bandas vibracionales en el espectro infrarrojo de moléculas gaseosas, observadas con alta resolución, mientras que en sólidos, líquidos y disoluciones, no siendo observable dicha estructura fina, afectan únicamente a la forma de las bandas de energía vibracional; de manera que el espectro observado en estos últimos casos, aun no siendo de vibración pura, puede considerarse un espectro vibracional de la molécula.

La vibración de una molécula poliatómica implica el movimiento de sus átomos de un modo complicado. Este movimiento puede descomponerse en vibraciones independientes llamadas normales. En una vibración normal, los átomos vibran con la misma frecuencia y en fase. El movimiento real de cada átomo es la resultante del que ejecuta en cada una de las vibraciones o modos normales, siendo la energía de cada una de las frecuencias normales independiente de las demás, por lo que la energía de la molécula es la suma de las energías de cada una de ellas.

Los modos normales no son todos activos y, como sucede en moléculas diatómicas, se ha de producir un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración normal, de forma que haya una variación en la posición de los centros de carga positiva y negativa resultante del movimiento atómico. Por ello, de los $3n - 6$ modos vibracionales de una molécula no lineal (siendo éstos: tensión, flexión, aleteo, balanceo y torsión), serán activos aquéllos que presenten un momento de transición (vector referido al cambio experimentado por el momento dipolar) paralelo, perpendicular o formando un ángulo α

respecto al eje de simetría mayor de la molécula. Pero en el espectro observado no todas las frecuencias de absorción son resultado de modos normales, sino que aparecen bandas de sobretonos y de combinación debidas al efecto de los términos anarmónicos en la función de potencial. De ahí que la interpretación del espectro resulte altamente compleja. Hallar una solución teórica es complicado, porque la función de potencial general contiene más constantes de fuerza independientes de las que se pueden determinar experimentalmente. El número de constantes de fuerza puede reducirse haciendo suposiciones sobre la naturaleza del campo de fuerza de la molécula.

4.3.2 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA A POLÍMEROS

La espectroscopía infrarroja en polímeros se emplea, aparte de para aplicaciones típicas de caracterización de sustancias químicas, para estudiar los procesos de deformación en función del esfuerzo, de la deformación, del tiempo o de la temperatura. Los efectos espectrales provocados por dicha deformación han sido resumidos por Wool²⁶. El espectro infrarrojo muestra cambios de la frecuencia vibracional y variaciones de la intensidad como resultado de la deformación macroscópica. El esfuerzo aplicado origina modificaciones estructurales (orientación molecular, diferencias conformacionales, fractura de cadena) que provocan cambios de la frecuencia vibracional y dan lugar a nuevas bandas. Sin embargo, aunque los cambios espectroscópicos resultantes de la deformación se observan fácilmente, la interpretación en términos de diferencias estructurales es controvertida. Algunos investigadores han considerado la deformación de enlace como responsable de los cambios en la frecuencia y en la intensidad²⁶. Otros han tenido en cuenta los cambios de conformación, inducidos por el esfuerzo, para interpretar los resultados²⁷⁻²⁹. Finalmente, los cambios de frecuencia se han explicado por una reducción de la constante de fuerza, como resultado de rupturas de interacciones intermoleculares en el polímero deformado³⁰. En conclusión, es obvio que cada polímero manifestará diferentes características espectrales dependiendo de su microestructura. El poli(tereftalato de etileno), por ejemplo, puede exhibir todos los cambios estructurales mencionados previamente, con los consiguientes cambios espectroscópicos²⁷, y en él las asignaciones de las bandas se consideran satisfactorias, haciendo más fácil la interpretación de los efectos del esfuerzo.

En el caso del polietileno se producen radicales libres por escisión de la cadena durante la deformación, y la espectroscopía FTIR se ha utilizado para seguir este proceso³⁰. El espectro de las muestras de polietileno estiradas uniaxialmente mostró un incremento en los grupos finales vinilo y metilo a consecuencia de los radicales libres³¹, para relaciones de estirado entre 5 y 20. Un estudio similar se realizó para poliestireno³² y se estableció una comparación entre los resultados de las degradaciones térmica y mecánica³³.

4.3.2.1 Dicroísmo infrarrojo

La deformación mecánica produce orientación en las muestras de polímeros y la radiación infrarroja polarizada puede emplearse para caracterizar esta orientación tanto por la medida de relaciones dicroicas^{34,35}, como por sustracción espectral³⁶, grado de inclinación (*tilting*) de muestras tridimensionales^{36,37} o espectroscopía de reflexión interna³⁸.

La absorción de la radiación infrarroja por un polímero viene definida en términos de la absorbancia, de acuerdo con la Ley de Lambert-Beer:

$$A = \log_{10} (I_0/I) \quad [4.16]$$

donde I_0 e I son las intensidades incidente y transmitida de la frecuencia absorbente, respectivamente. La absorbancia observada a la longitud de onda λ es la suma de las contribuciones de absorbancia de todas las unidades estructurales del polímero que contienen grupos participantes en la absorción. La contribución de cada uno de éstos depende del ángulo, φ , formado por su vector momento de transición, \mathbf{M} (definido como $\delta\mu/\delta r$), y el vector eléctrico, \mathbf{E} , de la radiación polarizada, de manera que la absorbancia de un determinado grupo en la cadena de polímero es proporcional al cuadrado del producto escalar de su vector momento de transición y el vector eléctrico:

$$a \propto \left(\frac{\delta\bar{\mu}}{\delta r} \bar{E} \right)^2 = (ME)^2 \cos^2\varphi \quad [4.17]$$

donde M y E son los módulos de los vectores \mathbf{M} y \mathbf{E} , respectivamente. Así, la absorción máxima tiene lugar cuando el vector eléctrico es paralelo al momento de transición del grupo vibrante, pero no absorberá luz cuando su vector eléctrico sea perpendicular a dicho

momento. La absorbancia global será, por tanto:

$$A \propto \int_n (ME)^2 dn \quad [4.18]$$

donde la integral hace referencia al sumatorio de todas las moléculas. Si los grupos atómicos y sus momentos de transición asociados están orientados al azar en el polímero, la absorbancia medida, A , es independiente de la dirección de polarización de la luz incidente; en cambio, si están distribuidos anisótricamente, se observa que la absorbancia neta varía con la dirección de E . A este fenómeno se le denomina dicroísmo^{39,40} y el efecto de la anisotropía sobre una determinada banda de absorción en el espectro infrarrojo de un polímero viene caracterizado por el cociente de sus absorbancias, medidas con la radiación polarizada paralela y perpendicular a una dirección dada. Si dicho cociente es menor que 1, la banda se denomina perpendicular y si es mayor que 1 se denomina paralela.

Este cociente de absorbancias, denominado relación dicroica (como se definirá más adelante), se obtiene, por consiguiente, a partir de medidas de absorbancia realizadas con el vector eléctrico paralelo o perpendicular al eje de orientación, ya que cuando un polímero es sometido a un proceso de deformación uniaxial, las cadenas polímeras se orientan principalmente en la dirección de estirado. Los enlaces paralelos a la cadena principal quedarán en su mayor parte en esta dirección⁴¹ y los enlaces laterales, tenderán a quedar perpendiculares a ella. Si la radiación infrarroja incidente en la muestra se polariza y orienta de forma que su vector eléctrico sea paralelo a la dirección de estirado, los enlaces paralelos a la cadena orientada darán lugar a una fuerte absorción, mientras que los enlaces laterales, no absorberán. Si, por el contrario, el vector eléctrico es perpendicular a la dirección de estirado, los enlaces paralelos a la cadena orientada no absorberán, y los enlaces laterales, que ahora quedan paralelos al vector eléctrico, lo harán fuertemente.

La determinación de las relaciones dicroicas es de importancia significativa para:

- la asignación completa de vibraciones a tipos de simetría específicos,
- la elucidación de la geometría molecular mediante la determinación de las direcciones del momento de transición de grupos determinados en relación con otros grupos o con el eje de la cadena molecular,
- la obtención de una relación cuantitativa entre los valores de la relación dicroica y

de las funciones de orientación (características de la orientación promedio de las unidades estructurales en el polímero).

En general, en polímeros semicristalinos se identifican bandas exclusivamente cristalinas o amorfas y otras que son mezcla de las contribuciones de ambas, de forma que, evaluando los efectos dicroicos de las bandas de absorción de la fase cristalina y de la fase amorfa, se pueden caracterizar separadamente ambas regiones⁴². La zona cristalina presenta un menor número de bandas (debido a su mayor simetría) pero más agudas, y las medidas dicroicas pueden emplearse para estudiar la orientación de ciertos ejes cristalográficos de la estructura en esta región. En cambio, en las regiones amorfas, tanto de polímeros semicristalinos como de amorfos, los efectos dicroicos observados son, en términos generales, de menor magnitud. Las bandas de absorción de esta fase pueden ensancharse por superposición de picos amorfos provenientes de distintos isómeros rotacionales, de manera que mediante medidas de las relaciones dicroicas se pueden asignar secuencias específicas de conformaciones locales en la región amorfa^{20,43}.

4.3.2.2 Funciones de orientación y dicroísmo

El parámetro que interpreta la anisotropía de la muestra en términos de la orientación molecular es la relación dicroica:

$$R = \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \quad [4.19]$$

donde k_{\parallel} y k_{\perp} son los coeficientes principales de absorción de la especie al incidir la radiación en direcciones paralela y perpendicular a la del eje de orientación, respectivamente.

La expresión general que define el coeficiente de absorción, k , para una dirección dada del vector eléctrico de la radiación es:

$$k = P^2 \sum_i \cos^2 \varphi_i \quad [4.20]$$

donde φ_i es el ángulo entre el momento de transición y la dirección del vector eléctrico y P es el módulo de un vector proporcional al momento de transición.

La relación dicroica medida experimentalmente es la dada por el cociente de absorbancias, es decir:

$$R' = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad [4.21]$$

R y R' son iguales si no hay pérdidas por dispersión o reflexión.

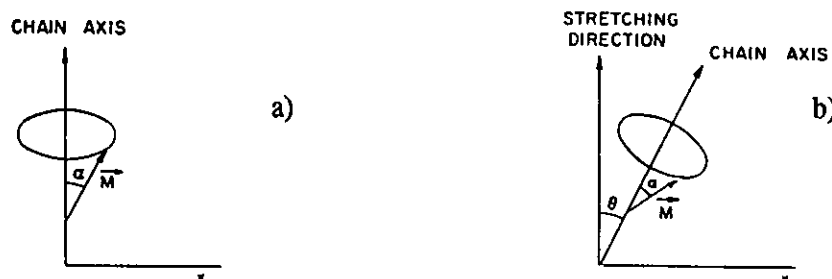


Fig. 4.18 a) Orientación axial perfecta; b) orientación axial parcial

En un sistema ideal, suponiendo una orientación perfecta de las cadenas polímeras en la dirección de estirado (Fig. 4.18), si el vector eléctrico incidente es paralelo al eje de la cadena del polímero y a la dirección de estirado, el ángulo φ entre la dirección del momento de transición y la dirección del vector eléctrico se denomina α , de forma que la expresión [4.20] se transforma en:

$$k_{\parallel} = NP^2 \cos^2 \alpha \quad [4.22]$$

donde N es el número de centros de absorción por unidad de volumen y α es el ángulo del momento de transición para los centros que absorben a una frecuencia dada, ν . Con similares argumentos para el vector eléctrico perpendicular se obtiene:

$$k_{\perp} = \frac{1}{2} NP^2 \sin^2 \alpha \quad [4.23]$$

De manera que, para un alineamiento perfecto de las moléculas paralelas al eje de la fibra, la relación dicroica en función del momento de transición viene dado por: siendo R_0 la relación dicroica para un polímero orientado idealmente. De la expresión [4.24] resulta que para un ángulo $\alpha = 54^{\circ} 44'$ no hay dicroísmo ($R = 1$). Para ángulos menores

$$R_0 = \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} = 2 \cot^2 \alpha \quad [4.24]$$

de $54^{\circ} 44'$ hay dicroísmo paralelo ($R > 1$) y para ángulos mayores, dicroísmo perpendicular ($R < 1$). Así, se puede calcular la dirección del momento de transición mediante medidas de relaciones dicroicas de absorbancias apropiadas.

Si todas las macromoléculas están orientadas al azar, las expresiones [4.22] y [4.23] tienen el mismo valor³⁶

$$k_{\parallel} = k_{\perp} = \frac{1}{3} N P^2 \quad [4.25]$$

Pero, en realidad, las cadenas macromoleculares sólo están parcialmente orientadas (Fig. 4.18), de forma que un polímero orientado puede considerarse como compuesto por una fracción, f , denominado factor de orientación, de cadenas perfectamente orientadas y una fracción, $(1 - f)$, de cadenas totalmente al azar⁴⁴. En función de este factor y teniendo en cuenta [4.25], las expresiones [4.22] y [4.23] adoptan la forma

$$k_{\parallel} = N P^2 \left[f \cos^2 \alpha + \frac{1}{3} (1 - f) \right] \quad [4.26]$$

$$k_{\perp} = N P^2 \left[\frac{1}{2} f \sin^2 \alpha + \frac{1}{3} (1 - f) \right] \quad [4.27]$$

La relación dicroica en este caso viene dada por

$$R = \frac{3 + (R_0 + 1)(1 + 2f)}{3 + (R_0 - 1)(1 - f)} \quad [4.28]$$

ecuación que también se puede expresar en función del ángulo α en la forma⁴⁵:

$$R = \frac{6f \cos^2 \alpha + 2(1 - f)}{3f \sin^2 \alpha + 2(1 - f)} \quad [4.29]$$

Si se conoce α puede obtenerse, el factor de orientación a partir de la relación dicroica observada R , reagrupando en [4.28]

$$f = \frac{(R - 1)(R_0 + 2)}{(R + 2)(R_0 - 1)} \quad [4.30]$$

en donde R_0 se determina según [4.24].

Para una muestra concreta estirada uniaxialmente f es una constante, pero su valor es desconocido. De manera que, a partir de las relaciones dicróicas medidas experimentalmente para cada frecuencia de absorción, podrían determinarse R_0 y, como consecuencia, α , si f no fuese una incógnita; a su vez los valores de α así obtenidos pueden ser comparados con los valores calculados por los modelos moleculares teóricos propuestos.

La ecuación [4.30] puede ser resuelta sin necesidad de aproximaciones o suposiciones descritas en las publicaciones clásicas sobre dicroísmo infrarrojo^{46,47}. En la Fig. 4.18, se observa que, debido a la orientación imperfecta de las cadenas, todas ellas están desplazadas un ángulo promedio, θ , de la dirección de estirado. Un análisis exhaustivo del problema⁴⁸ condujo a la conclusión que el factor de orientación, dado por la ecuación [4.30], es igual a la función de orientación de Hermans¹¹ cuando ésta se evalúa en términos de la orientación promedio de las moléculas del polímero:

$$\frac{3\overline{\cos^2\theta} - 1}{2} = \frac{(R - 1)(R_0 + 2)}{(R + 2)(R_0 - 1)} = f \quad [4.33]$$

De ahí que la función de orientación pueda calcularse independientemente a partir de otro tipo de medidas, como se detalló en la Tabla 4.1 (anisotropía óptica, difracción de rayos X, fluorescencia polarizada, espectroscopía Raman) y consecuentemente sea posible una evaluación experimental de R_0 y por lo tanto de los ángulos del momento de transición⁴⁹.

4.3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El análisis de la orientación mediante dicroísmo infrarrojo se ha realizado en los distintos copolímeros tras ser estirados en el dinamómetro Instron descrito en el Capítulo 2 de la presente Memoria, siendo las dimensiones de las probetas de 1 cm de anchura, 1.6 cm de longitud y una distancia inicial entre marcas de 4 mm. El proceso de deformación se llevó a cabo a 80°C y a las velocidades de estirado de 10 y 0.5 cm min⁻¹, para ambos tratamientos térmicos, excepto en el caso de VAE-1, para el que únicamente se estudiaron las muestras Q. El PVAL no se analizó debido a las dificultades encontradas para moldear películas homogéneas de tamaño suficientemente grande, así como para su posterior proceso de deformación.

Los espectros infrarrojos se registraron en las mismas condiciones que las detalladas en el Capítulo 1. Para determinar el grado de orientación de las muestras los espectros se registraron utilizando un polarizador SPECAC el cual se colocó a 45 y -45° (dirección paralela y perpendicular respectivamente) para evitar los efectos de polarización del monocromador⁴². Los espectros se obtienen registrando el fondo con el polarizador dispuesto con el mismo ángulo con el que se vaya a medir la muestra.

4.3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.4.1 Dicroísmo y relaciones dicroicas

En el apartado 4.2.3.1 ha quedado patente que la orientación global, analizada mediante anisotropía óptica, depende de las condiciones de estirado -velocidad, temperatura y relación de estirado final- de la historia térmica y de la composición de los copolímeros. El estudio dicroico pretende analizar si estas variables influyen o no en las bandas de absorción infrarrojas medidas paralela y perpendicularmente a la dirección de estirado, y consecuentemente en las relaciones dicroicas, además de calcular el ángulo, α , formado entre el momento de transición de algunas vibraciones con el eje de la cadena, con la ayuda de medidas de birrefringencia en las mismas muestras. Para tales propósitos se han elegido seis bandas de absorción de los distintos copolímeros en la región espectral de 1400 a 400 cm^{-1} ,

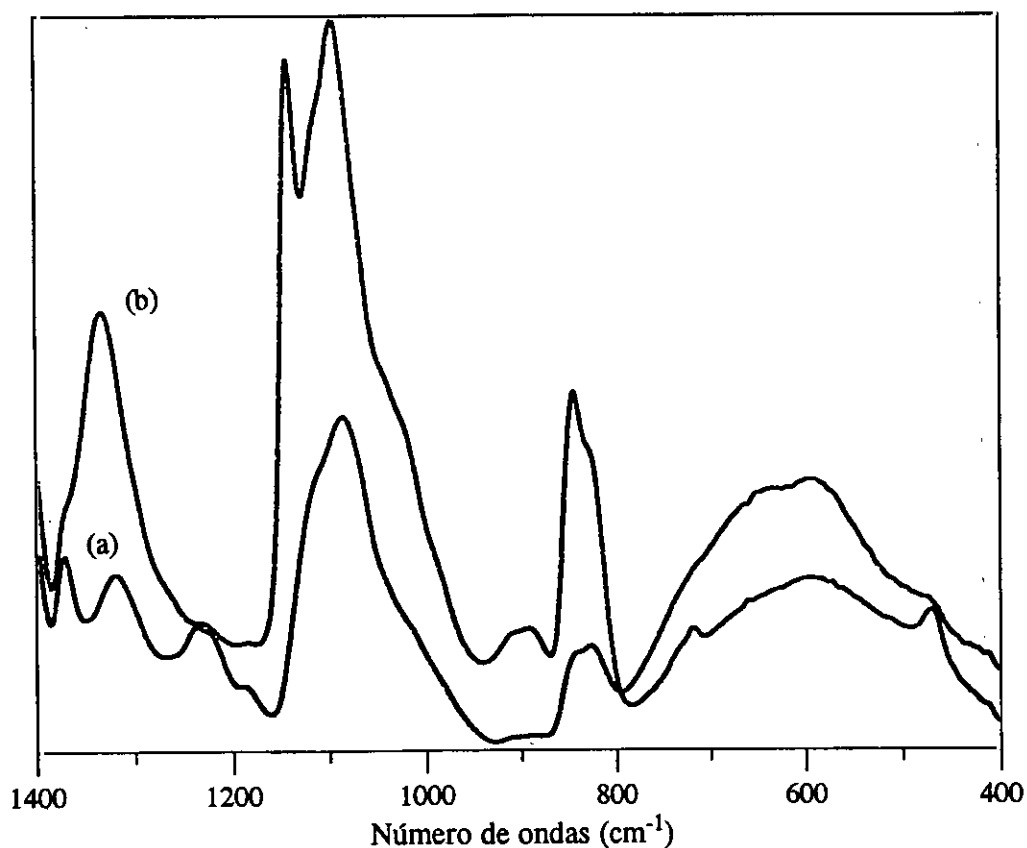


Fig. 4.19 Bandas de absorción en la región espectral de 1400 a 400 cm^{-1} cuando el vector eléctrico de la radiación polarizada es: (a) paralelo, (b) perpendicular a la dirección de estirado para el copolímero VAE-1-Q deformado a $V_e = 10 \text{ cm min}^{-1}$ hasta una relación de 4.50.

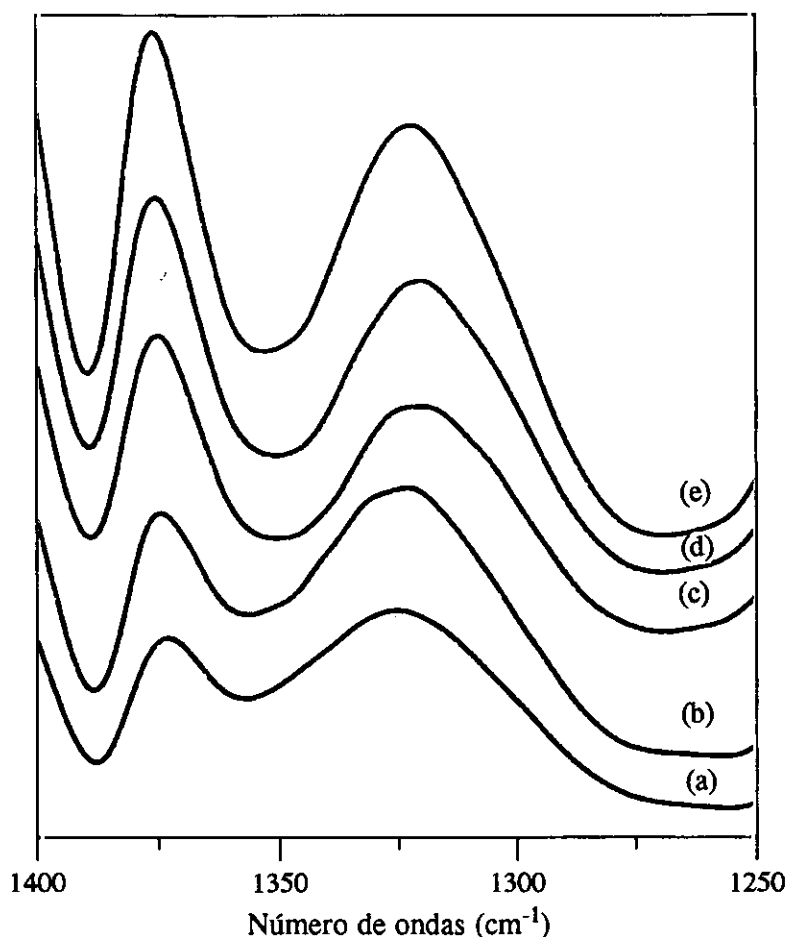


Fig. 4.20 Variación de las bandas de absorción con la relación de estirado, medidas en la dirección paralela respecto la dirección de estirado: (a) $\lambda = 1.50$, (b) $\lambda = 2.00$, (c) $\lambda = 3.00$, (d) $\lambda = 4.00$, (e) $\lambda = 5.00$.

como muestra la Fig. 4.19. En ella se observa la variación de las bandas de absorción cuando el polarizador se coloca paralela o perpendicularmente a la dirección de estirado, de manera que algunas bandas envolventes se resuelven en sus distintas componentes y se advierte la modificación de la absorbancia en una u otra dirección.

En esta región del espectro las bandas perpendiculares predominan, manifestando únicamente dicroísmo paralelo las bandas a números de ondas menores. La orientación de las cadenas macromoleculares además de evidenciarse en el diferente espectro en las dos direcciones señaladas (Fig. 4.19), se revela para una misma dirección en la variación de las bandas, unas veces de la intensidad relativa y otras de la forma, con la relación de estirado final. La primera circunstancia se muestra en la Fig. 4.20, en donde las bandas de 1370 y 1328 cm⁻¹ experimentan una modificación en la intensidad relativa con el aumento de la

relación de estirado; en los primeros estadios de deformación ($\lambda = 1.50$ y $\lambda = 2.00$) la banda a 1328 cm^{-1} es ligeramente más intensa que la de 1370 cm^{-1} , mientras que a partir de $\lambda = 3.00$ la situación se invierte, como consecuencia del mayor alineamiento de la cadena en la dirección de estirado. Por su parte, la variación de forma se pone de manifiesto en la banda de 1140 cm^{-1} , atribuida a la fase cristalina, de manera que a medida que aumenta la relación de estirado en la dirección paralela esta banda tiende a desaparecer. La Tabla 4.4 detalla las asignaciones y las características específicas de las bandas estudiadas.

Tabla 4.4

Asignación de las bandas infrarrojas elegidas para el análisis dicroico⁵⁰

Número de ondas (cm^{-1})	Asignación
1370	CH^b
1328	$\text{OH}^b + \text{CH}^w$
1140	fase cristalina (enlace de H)
850	CH_2^r
610	OH^w
480	OH^b

^b flexión; ^w aleteo; ^r balanceo

La Fig. 4.21 muestra el efecto de la relación de estirado sobre la relación dicroica, para el copolímero VAE-2-Q estirado a 10 cm min^{-1} . Con el fin de evitar confusiones producidas por la superposición de puntos correspondientes a muestras con diferentes condiciones de preparación y estirado, en las restantes figuras comparativas se omiten los resultados experimentales y únicamente se exponen las curvas ajustadas a partir de dichos resultados.

En la Fig. 4.21 se aprecia que la relación dicroica varía hasta una relación de estirado de aproximadamente 3.5, a partir de la cual permanece prácticamente constante, siendo ésta una característica general para todos los copolímeros VAE, independientemente de las

condiciones de estirado, la historia térmica y la fracción molar de alcohol vinílico. También se evidencia que el mayor dicroísmo perpendicular lo presenta la banda asignada a la fase cristalina, 1140 cm^{-1} , tal y como sucede para otros polímeros⁵¹.

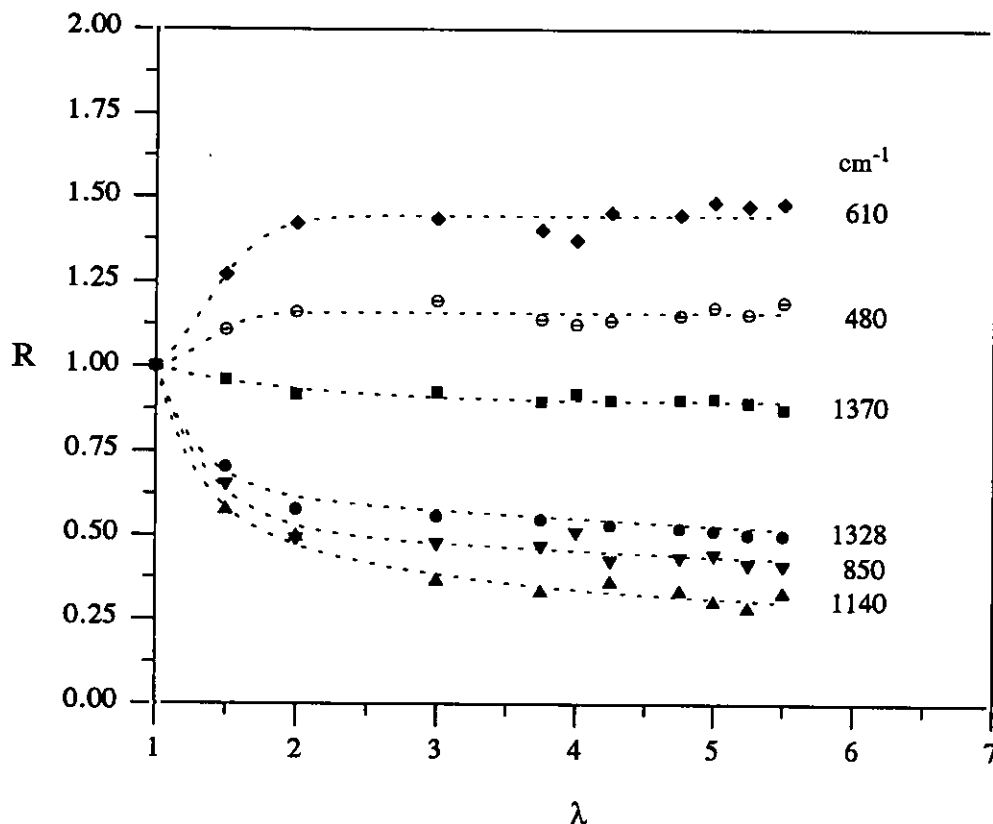


Fig. 4.21 Variación de la relación dicroica de las distintas bandas de absorción con la relación de estirado, para el copolímero VAE-2-Q estirado a 10 cm min^{-1} .

El efecto de la velocidad de estirado para las muestras VAE-3-Q y VAE-3-S se refleja en la Fig. 4.22. De ella se deduce, en términos generales, la tendencia hacia valores de más elevado dicroísmo paralelo para la velocidad mayor, característica ya descrita con anterioridad para otros sistemas polímeros⁵², como consecuencia de la mayor orientación conseguida con la velocidad más elevada.

En la Fig. 4.23 se visualiza la influencia de la historia térmica sobre las relaciones dicroicas para el copolímero VAE-2. En ella se observa que la relación dicroica final alcanzada es ligeramente superior para las muestras con tratamiento térmico S, debido a su mayor cristalinidad.

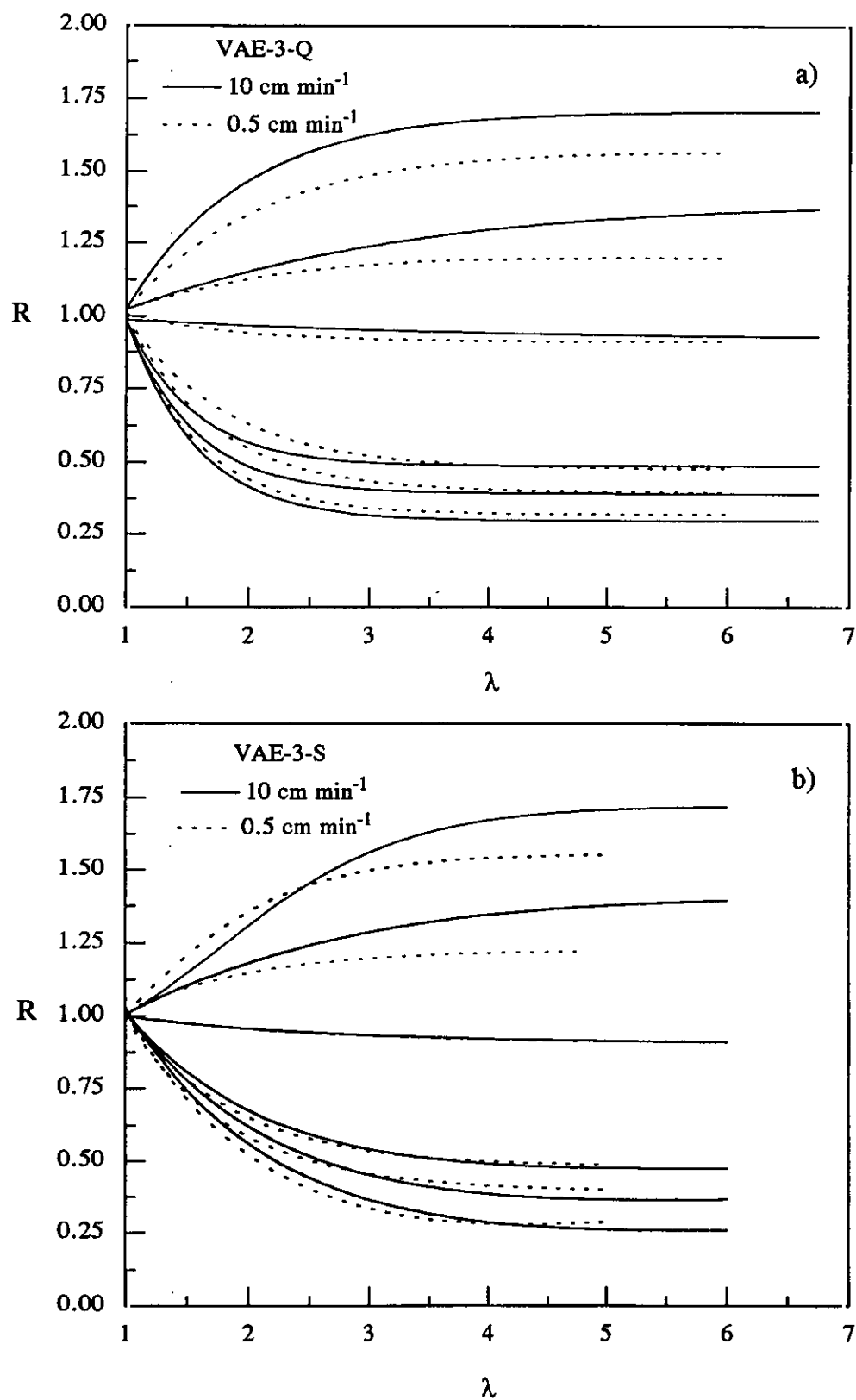


Fig. 4.22 Efecto de la velocidad de estirado sobre la variación de la relación dicroica para el copolímero VAE-3: a) con tratamiento térmico Q; b) con tratamiento térmico S.

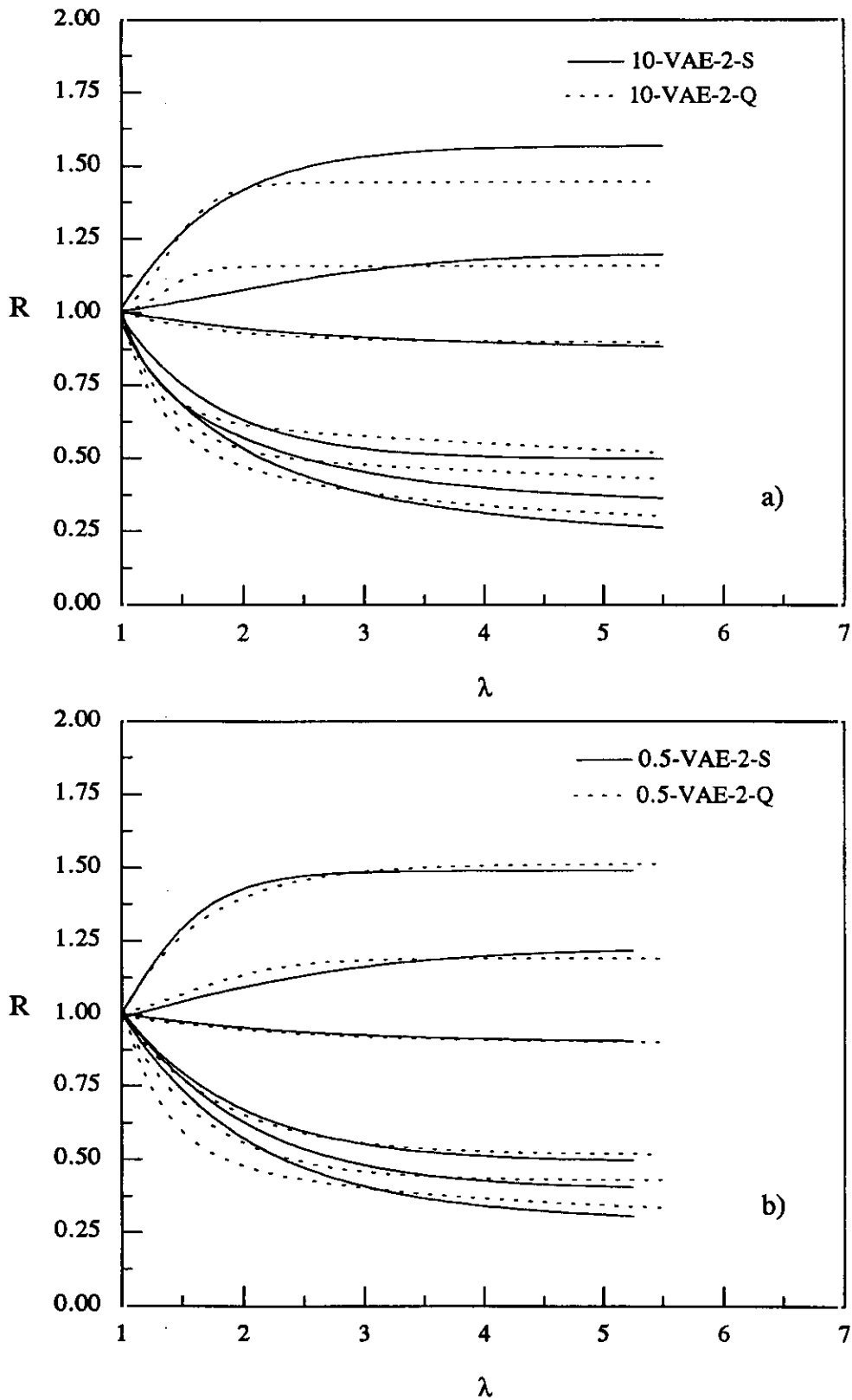


Fig. 4.23 Efecto del tratamiento térmico sobre la variación de la relación dicroica: a) para el copolímero VAE-2 estirado a 10 cm min^{-1} ; b) para el copolímero VAE-2 estirado a 0.5 cm min^{-1} .

La Fig. 4.24 muestra la variación de las relaciones dicróicas con la composición de los copolímeros. No se aprecian diferencias acusadas, resultado esperado pues todos los espectros son muy semejantes, aparte de ser análogos al del polialcohol vinílico. Estas analogías espectrales también se han encontrado mediante espectroscopía Raman⁵³. Las mayores variaciones se encuentran en las bandas paralelas, las cuales son similares para VAE-1 y VAE-2, mientras que el copolímero VAE-3 muestra un mayor dicroísmo y un aumento más sostenido en tales bandas. Ambas (610 y 480 cm^{-1}) están asignadas (ver Tabla 4.4) a los grupos $-\text{OH}$, de manera que parece indicarnos que los modos vibracionales que las originan se encuentran favorecidos por la menor fracción de alcohol vinílico existente en el copolímero VAE-3.

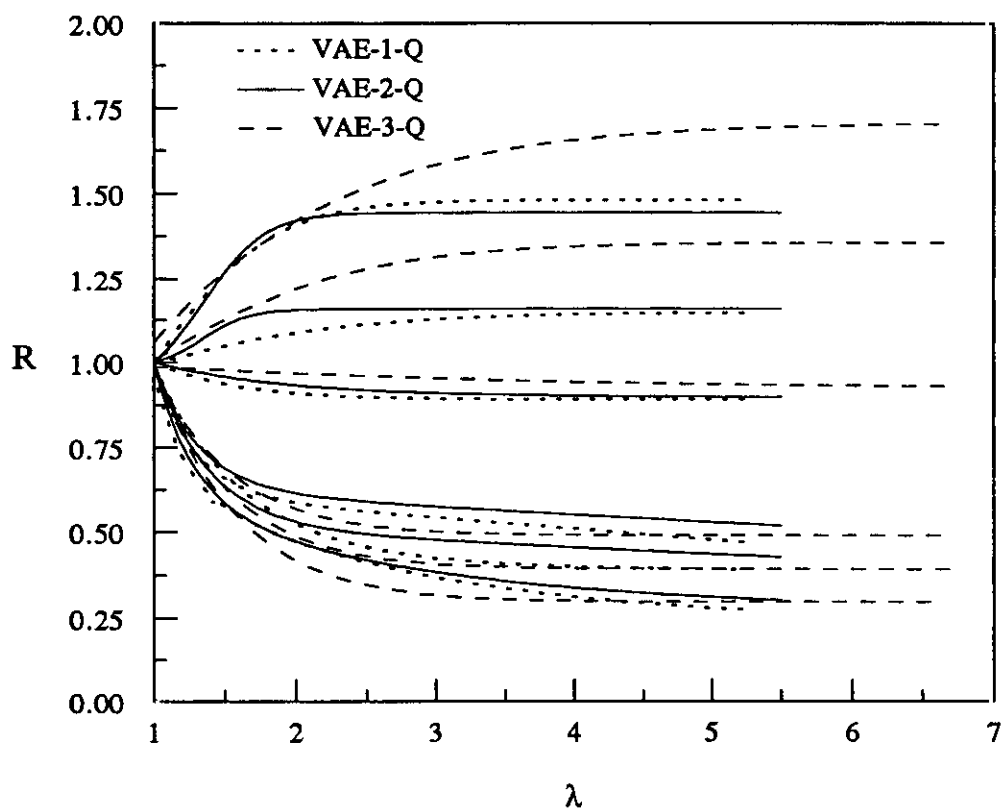


Fig. 4.24 Efecto de la composición sobre la variación de las relaciones dicróicas de las diferentes bandas de absorción (detalladas en la Fig. 4.21).

4.3.4.2 Relaciones entre dicroísmo y birrefringencia

Las similitudes halladas en las relaciones dicroicas para los tres copolímeros concuerdan perfectamente con las encontradas en los valores de birrefringencia máxima, de manera que se pone de manifiesto que la composición no es un factor determinante en el proceso de orientación de las cadenas macromoleculares en el intervalo analizado.

La ecuación [4.33] pone de manifiesto la posibilidad de calcular el ángulo α formado entre el momento de transición de una vibración y el eje de la cadena, conociendo la función de orientación mediante cualquier otra técnica. Cómo se conocen los valores de dicha función de orientación para los distintos copolímeros calculados por medidas de birrefringencia (apartado 4.2.3 de esta Memoria), se emplearon dichos valores para la determinación de los ángulos α en las vibraciones a 850 y 610 cm^{-1} de todos los copolímeros. La Fig. 4.25 muestra que se obtienen representaciones lineales (el índice de correlación es superior a 0.991) cuya pendiente permite el conocimiento de R_0 (la relación dicroica si existiese una perfecta concordancia entre el eje de la cadena y la dirección de estirado) y, a partir de este valor el cálculo de α es inmediato a partir de la expresión [4.24]. Los valores encontrados se recogen en la Tabla 4.5.

Los resultados de la Tabla 4.5 muestran que los ángulos α formados por los momentos de transición y el eje de la cadena de los copolímeros permanecen prácticamente inalterados con la composición de los copolímeros, circunstancia por otra parte esperada ya que las diferencias en el comportamiento dicroico eran mínimas entre los distintos copolímeros. Además, cada copolímero presenta unos ángulos algo mayores para la velocidad de estirado más alta, y para un mismo copolímero estirado a una misma velocidad el valor mayor corresponde al tratamiento S. Del análisis de los valores obtenidos para los ángulos α de la banda de 480 cm^{-1} se obtienen idénticos resultados cualitativos, con la diferencia que esta banda muestra un dicroísmo paralelo y el ángulo entre momento de transición y el eje de la cadena disminuye con la mayor velocidad de estirado, con el tratamiento térmico S y con el menor contenido de alcohol vinílico.

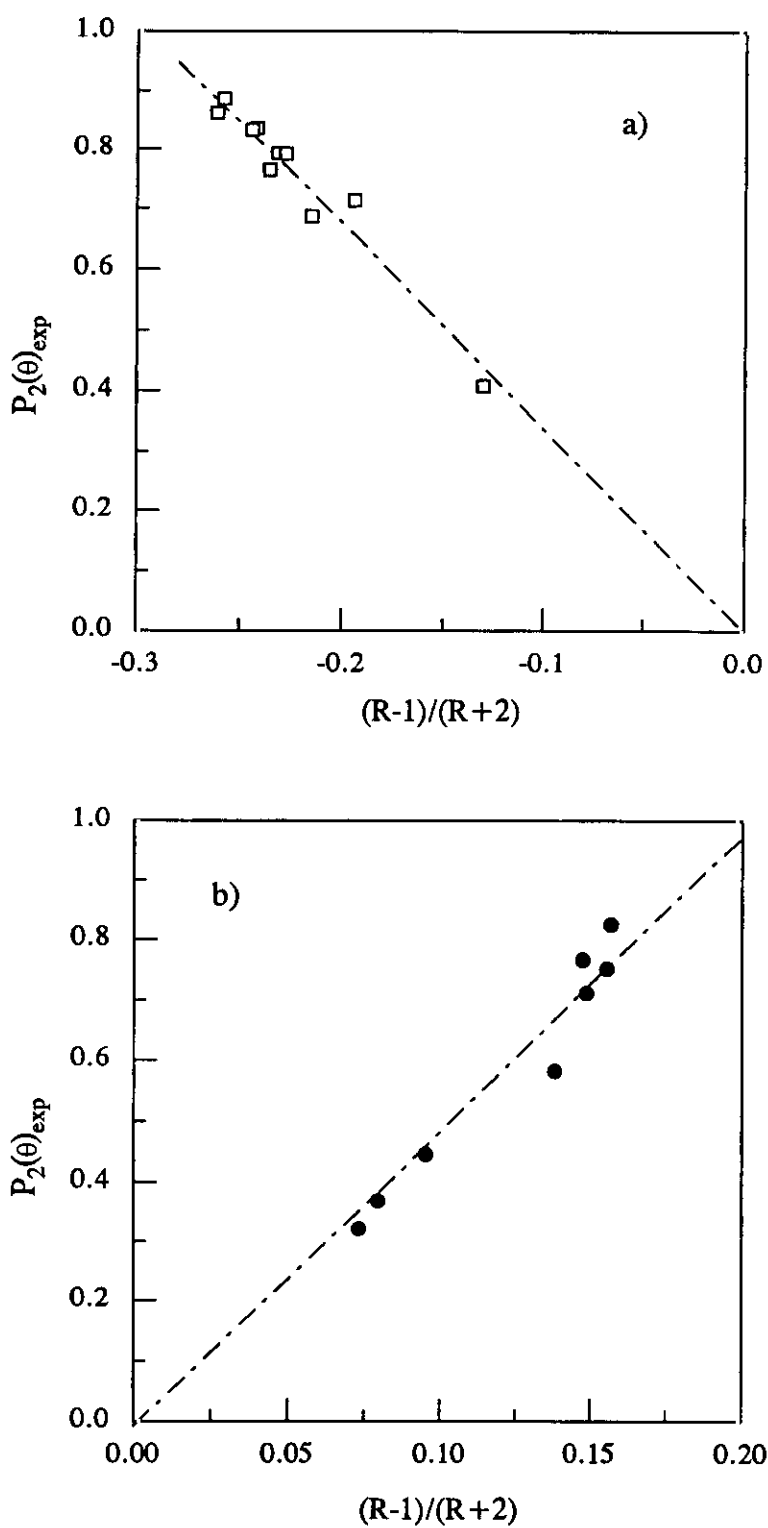


Fig. 4.25 Cálculo del ángulo formado entre el momento de transición y el eje de la cadena para: a) la banda de absorción a 850 cm^{-1} del copolímero VAE-2-Q estirado a 10 cm min^{-1} ; b) la banda de absorción a 610 cm^{-1} del copolímero VAE-3-S estirado a 0.5 cm min^{-1} .

Tabla 4.5

Valores del ángulo α de las bandas a 850 y 610 cm^{-1} para los diferentes copolímeros, estirados a las velocidades de 10 y 0.5 cm min^{-1} y con los dos tratamientos térmicos.

Muestra	α_{850}	α_{610}
VAE-1-Q-0.5	69.0	47.5
VAE-1-Q-10	70.5	47.0
VAE-2-Q-0.5	68.0	47.5
VAE-2-Q-10	68.5	47.5
VAE-2-S-0.5	68.5	47.0
VAE-2-S-10	69.5	46.5
VAE-3-Q-0.5	69.5	46.5
VAE-3-Q-10	70.0	45.5
VAE-3-S-0.5	70.0	46.5
VAE-3-S-10	70.5	45.0

4.4 ANISOTROPÍA MECÁNICA

4.4.1 INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades mecánicas de polímeros orientados ha derivado en los últimos años hacia el análisis y desarrollo de estructuras altamente orientadas, con una rigidez próxima a la esperada en estructuras perfectamente alineadas. Así, polímeros con grandes aplicaciones industriales, tales como las poliamidas aromáticas de cadena rígida y el polietileno de cadena flexible, alcanzan valores del módulo de Young del orden de los encontrados en el vidrio y el aluminio, los cuales están cercanos al valor del módulo del cristal en la dirección del eje de la cadena.

Este desarrollo ha puesto de manifiesto tres hechos en la interpretación de la anisotropía mecánica en polímeros:

- 1.- La relevancia de la determinación de los módulos del cristal, tanto para la comprensión de la rigidez mecánica como para el control de los procesos de producción de polímeros orientados de alto módulo
- 2.- La necesidad de correlacionar la anisotropía mecánica de estos polímeros con su estructura
- 3.- La necesidad de revisión de los modelos ya existentes para aplicarlos al comportamiento mecánico de polímeros orientados en menor grado

Un polímero orientado es un material viscoelástico anisótropo y, en general, los esfuerzos aplicados no presentan relaciones lineales con las deformaciones. Solamente si se restringe la discusión a deformaciones pequeñas se puede utilizar la ley generalizada de Hooke para sólidos elásticos, donde las deformaciones ϵ_{ij} se relacionan con los esfuerzos σ_{kl} mediante la siguiente expresión:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad [4.34]$$

y similarmente

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad [4.35]$$

donde S_{ijkl} y C_{ijkl} son las constantes de capacitancia y rigidez, respectivamente. ϵ_{ij} y σ_{kl} se pueden expresar como un tensor de segundo orden y S_{ijkl} y C_{ijkl} como uno de cuarto orden. Para materiales viscoelásticos lineales, las constantes de capacitancia y de rigidez son dependientes del tiempo y definen capacitancias de fluencia y módulos de relajación de esfuerzos.

En polímeros orientados se consideran dos tipos de sistemas: láminas y fibras. Las láminas orientadas presentan la denominada simetría ortorrómbica, es decir, muestran tres planos de simetría perpendiculares entre sí. En estos sistemas, el comportamiento elástico queda definido mediante nueve constantes elásticas independientes, y se elige como dirección inicial de estirado o de hilado, el eje z de un sistema de coordenadas cartesianas rectangulares; el eje x está situado en el plano de la lámina y el eje y es normal al plano de éste (Fig. 4.26). Por otra parte, las fibras o las láminas con simetría de fibra muestran isotropía en un plano perpendicular a la dirección de estirado (Fig. 4.26), de forma que el número de constantes independientes se reduce a cinco. La dirección z se elige como el eje de simetría de la fibra o la dirección de estirado.

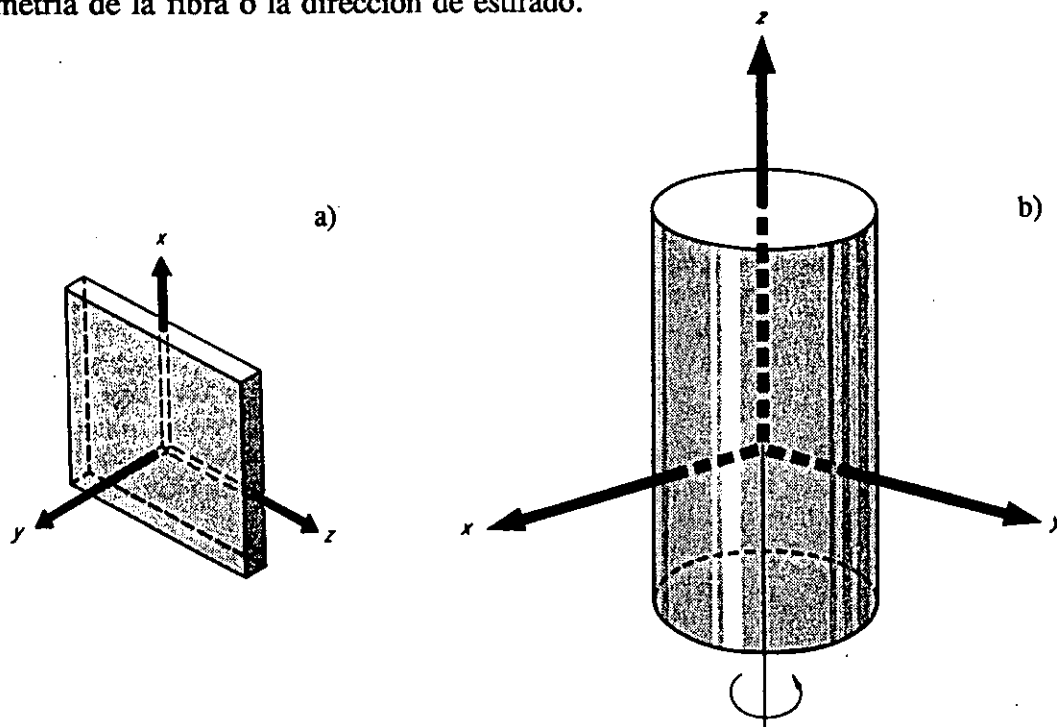


Fig. 4.26 Elección de los ejes para: a) una lámina con simetría ortorrómbica; b) simetría de fibra.

4.4.2 INTERPRETACIÓN DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA: CONSIDERACIONES GENERALES

La anisotropía mecánica viene determinada fundamentalmente por tres factores:

- 1.- la estructura de la cadena molecular, y si el polímero cristaliza, la estructura del cristal
- 2.- la orientación molecular, y en polímeros semicristalinos, la morfología
- 3.- los procesos de relajación tanto en las regiones cristalinas como en las amorfas.

4.4.2.1 Estructura de la cadena y estructura del cristal

Los polímeros sintéticos lineales son moléculas de cadena larga las cuales, a veces, toman la forma de una cadena lineal totalmente extendida o de una hélice. En ambos casos, existe una gran diferencia entre las fuerzas implicadas al deformar la estructura paralelamente al eje de la cadena o de la hélice y al deformarla perpendicularmente a dicho eje.

En polímeros semicristalinos las constantes elásticas del cristal pueden determinarse por rayos X mediante medidas de la deformación de la red bajo la carga aplicada^{54,55}. En ellas, el esfuerzo aplicado al cristal es la relación entre la carga externa aplicada y la sección transversal de la muestra, es decir, a lo largo de ésta el esfuerzo es homogéneo y por consiguiente el esfuerzo en la región cristalina es el mismo que el soportado por la muestra en su totalidad. Los valores así obtenidos para los módulos del cristal en la dirección paralela a la de orientación de las cadenas dependen en gran medida de la estructura de éstas. Así están comprendidos entre 100 y 250 GPa si la cadena está totalmente extendida o próxima a la extensión total, puesto que la deformación implica principalmente los modos de flexión y tensión de los enlaces covalentes; por el contrario, si la cadena macromolecular se dispone en hélice los valores del módulo son mucho menores, ya que la rotación interna alrededor de los enlaces llega a ser el modo más importante de deformación. Sin embargo, estudios posteriores^{56,57} mostraron que la suposición de esfuerzo homogéneo no es válida en polímeros orientados con relaciones de estirado elevadas ($\lambda > 10$), ya que entonces el parámetro a considerar es el grado de continuidad del cristal⁵⁷.

La información sobre el valor de los módulos en la dirección perpendicular al eje de la cadena es mucho más limitada. Los valores hallados son considerablemente menores que los correspondientes a la dirección paralela, pues en ésta la deformación fundamental sucede en los enlaces covalentes, mientras que los módulos en la dirección perpendicular se relacionan con fuerzas más débiles entre las cadenas, de tipo van der Waals o de dispersión. La Fig. 4.27 pone de relieve la importancia que tiene la naturaleza de las fuerzas intermoleculares en los procesos de deformación, mostrando la correlación entre los módulos transversales y la densidad de energía cohesiva del material⁵⁸. Los valores mayores corresponden al poli(alcohol vinílico) (PVAL), un polímero polar, dado que en él las fuerzas de cohesión intermoleculares son debidas a la formación de enlaces de hidrógeno.

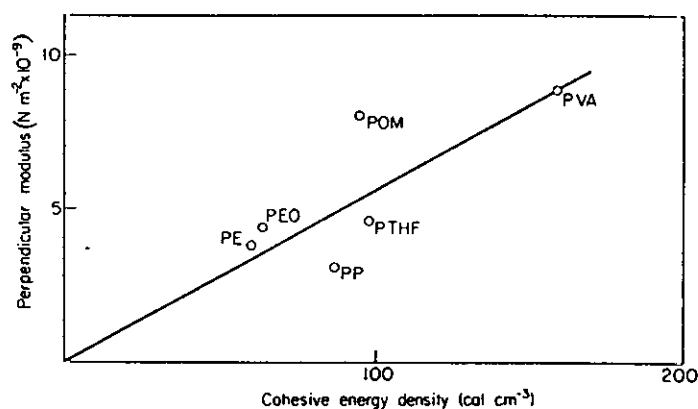


Fig. 4.27 Módulo elástico perpendicular a la dirección del eje de la cadena en función de la densidad de energía cohesiva⁵⁸.

El estudio de los módulos elásticos transversales de los copolímeros de alcohol vinílico y etileno proporciona información sobre la estructura del cristal y las fuerzas de cohesión intermoleculares⁵⁸, siendo la composición de los copolímeros un factor determinante de ambas. La estructura desarrollada por el cristal va a condicionar los valores de los módulos transversales y el análisis de éstos pone de manifiesto que si el porcentaje de alcohol vinílico no es muy elevado (hasta aproximadamente un 25%) las fuerzas de cohesión intermoleculares se debilitan al aumentar el contenido de alcohol vinílico, debido a un mayor impedimento estérico y a la presencia de enlaces de hidrógeno defectuosos. Si el contenido

de alcohol vínfilico se eleva por encima del 25% se formarán enlaces de hidrógeno entre las cadenas y como consecuencia se observa un incremento de las fuerzas de cohesión y el consiguiente aumento de los valores de los módulos (Fig. 4.28), los cuales se aproximarán gradualmente al del PVAL puro.

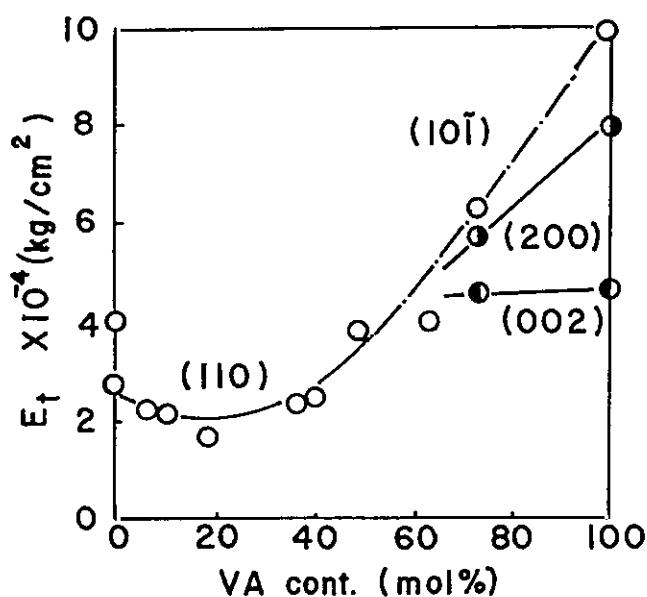


Fig. 4.28 Variación del módulo elástico transversal con la composición del copolímero⁵⁸.

El módulo transversal va a depender de la dirección del enlace de hidrógeno en la fase cristalina y del empaquetamiento molecular en el plano basal. En los primeros años de estudio de estos copolímeros se propusieron para ellos dos modelos estructurales. El de Bunn⁵⁹ suponía la dirección del enlace del hidrógeno casi paralela al eje c , y el de Sakurada⁵⁴ consideraba aquélla casi paralela al eje a . Por tanto, según el primer modelo el módulo transversal en la dirección del eje c sería mayor que en la del eje a , y viceversa para el segundo modelo. Los resultados experimentales posteriores⁵⁸ apuntan a que el enlace de hidrógeno se forma principalmente en la dirección del eje a .

Aparte de la difracción de rayos X⁶⁰, se pueden emplear otros métodos para la determinación de los módulos elásticos del cristal, tales como espectroscopía Raman⁵⁶, dispersión inelástica de neutrones y cálculos teóricos⁶¹⁻⁶⁵.

4.4.2.2 Orientación y morfología

En la mayoría de los sistemas polímeros orientados el grado de anisotropía mecánica es menor del esperado, es decir, no se alcanzan los valores de los módulos teóricos en la dirección del eje de la cadena. En polímeros amorfos, el grado de anisotropía mecánica se correlaciona muy bien con la orientación molecular; en este sentido, la proporción de cadenas moleculares totalmente extendidas y alineadas a lo largo de la dirección de estirado juega un papel importante en la rigidez y esta proporción aumenta sistemáticamente con la orientación molecular global. En cualquier caso, el alto grado de desorden en la fase amorfa hace que no se alcance grados elevados de alineación.

Por otra parte, los polímeros semicristalinos se pueden considerar como materiales compuestos con regiones alternantes cristalinas y amorfas. Si bien las primeras pueden alcanzar elevadas alineaciones mediante los procesos de fabricación, no sucede así en las segundas, las cuales, como se ha comentado, están menos orientadas. Incluso si la orientación global de los segmentos de la cadena, determinada por ejemplo por dicroísmo infrarrojo o birrefringencia, es bastante elevada aparentemente, habrá bastantes tramos de las cadenas no alineados paralelamente a la dirección de estirado. El incremento de la rigidez será crítico en estos casos, debido a que existe una gran diferencia entre los esfuerzos involucrados en la flexión y tensión de los enlaces y en los otros modos de deformación. Peterlin⁶⁶ tuvo en cuenta este hecho y supuso que el módulo de Young de una fibra orientada está determinado esencialmente por la proporción de moléculas conectivas tensas, las cuales producen enlaces entre los bloques cristalinos en la dirección de la fibra. Otros autores^{67,68} proponen la existencia de puentes intercristalinos (grupos pequeños de cadenas cristalinas) que unen los diferentes bloques cristalinos y proporcionan una continuidad en el cristal, de modo que se obtienen valores del módulo del cristal más acordes con los esperados.

4.4.2.3 Procesos de relajación

Los procesos de relajación se asocian con movimientos locales en la cadena principal o movimientos de grupos laterales, y para polímeros semicristalinos pueden suceder tanto en la fase amorfa como en la cristalina, como se describió en el Capítulo 3. Desde el punto de

vista de la anisotropía mecánica significa que los procesos de relajación pueden reflejar tanto la orientación de las moléculas, es decir la orientación del eje de la cadena, como la estructura morfológica de un polímero cristalino.

4.4.3 INTERPRETACIÓN DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA: MODELOS CUANTITATIVOS

Los esquemas que tratan de explicar el comportamiento mecánico de los polímeros se ajustan a dos grandes categorías, según pongan el énfasis de la explicación en la orientación molecular o en el carácter bifásico de los polímeros semicristalinos (Tabla 4.6).

4.4.3.1 Modelo de agregados

El modelo de agregados¹⁹ considera al polímero como un agregado de unidades anisótropas, las cuales tienden a alinearse cuando el polímero se estira o hila. Los cálculos de las constantes elásticas del agregado pueden realizarse a partir de dos suposiciones diferentes, considerando el esfuerzo homogéneo (promedio Reus) o la deformación homogénea (promedio Voigt). Este modelo es de fase única, por lo que se aplica fundamentalmente a polímeros amorfos, aunque también ha sido empleado satisfactoriamente para el poli(tereftalato de etileno)⁶⁹ y para el polietileno de baja densidad (LDPE)^{19,70}. Además (como se expone en la Tabla 4.6) también ha proporcionado buenos resultados en las fibras de carbono⁷¹ y de poliamidas aromáticas⁷².

Una versión simplificada del modelo de agregados proporciona una base aproximada para el uso de los módulos sónicos^{22,73,74} como medida de la orientación molecular de fibras, similar a la birrefringencia. Su tratamiento fue extendido a un modelo de dos fases⁴², el cual supone que las capacitancias de las fases cristalina y amorfa son aditivas en la dirección de estirado.

Tabla 4.6

Modelos de comportamiento mecánico de polímeros orientados y sus aplicaciones

Modelo	Aplicaciones principales
ORIENTACIÓN MOLECULAR	
Agregado de fase única ¹⁹	Polímeros amorfos; poli(tereftalato de etileno) de baja cristalinidad y polietileno de baja densidad estirados; poliamidas aromáticas y de fibra de carbono
Módulo sónico de fase única ⁷³	Todos los polímeros orientados
Módulo sónico de dos fases ⁴²	Fibras de polipropileno
SÓLIDO COMPUESTO	
Serie-Paralelo ⁷⁵	Polietileno lineal estirado y templado; polipropileno
Moléculas conectivas agregadas ⁷⁶	Todos los polímeros estirados
Orientación laminar ⁷⁷⁻⁷⁹	Láminas orientadas de polietileno; polipropileno templado; poli(tereftalato de etileno); poli(fluoruro de vinilideno)
Puentes cristalinos agregados ⁶⁸	Polietileno de alto módulo
Sólido compuesto de fibra corta ⁸⁰	Polietileno de alto módulo

4.4.3.2 Modelos de sólido compuesto

El modelo serie-paralelo de Takayanagi⁷⁵ asume una naturaleza bifásica para los polímeros semicristalinos y considera los módulos en tracción paralelo y perpendicular a la

dirección de estirado, en polímeros altamente orientados. Esta suposición es acorde con el modelo de moléculas conectivas agregadas de Peterlin⁷⁶, el cual propone que las microfibrillas están formadas por bloques cristalinos alternados con material desordenado. Las fases cristalina y amorfa se pueden disponer tanto en serie (aditividad de capacitancias), en dirección paralela a la de estirado, como en paralelo (aditividad de módulos), en dirección perpendicular a la de estirado (Fig. 4.29). La fase cristalina se considera totalmente orientada y se tiene en cuenta el efecto de las moléculas conectivas tensas o de los puentes cristalinos, para permitir que alguna porción de material cristalino esté en paralelo con el material amorfo.

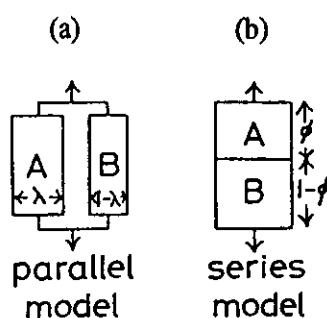


Fig. 4.29 Modelos de Takayanagi: (a) paralelo, (b) serie

Este modelo se ve limitado por no considerar la deformación de cizalla, no teniendo en cuenta por ello la orientación de las laminillas. Dicha orientación laminar fue supuesta por Ward y col.⁷⁷⁻⁷⁹, que demostraron que la cizalla interlaminar es un mecanismo de deformación clave para lograr una comprensión satisfactoria de la anisotropía mecánica.

Se han propuesto otros modelos bajo esta misma suposición de material compuesto para PE de alto módulo, como el de puentes cristalinos agregados⁶⁸ y el de fibra corta⁸⁰. Este último considera al PE formado por cristales en forma de aguja dispersos en una matriz de baja rigidez que está formada por la fase no cristalina orientada y algo de material cristalino.

4.4.4 ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA ANISOTROPÍA MECÁNICA

La orientación en polímeros se manifiesta mediante un comportamiento anisótropo de éstos, de modo que las propiedades mecánicas y las relajaciones mecanodinámicas, entre

otras, dependen de la dirección del esfuerzo aplicado. La literatura aporta numerosos estudios de anisotropía mecánica para diferentes sistemas polímeros, de los cuales se destacan los resultados hallados para el LDPE, que es uno de los componentes de los copolímeros objeto del presente estudio.

La anisotropía mecánica del LDPE^{75,78,81,82} muestra unas características diferentes de las habituales en otros polímeros, tales como polipropileno^{75,83}, poli(tereftalato de etileno)^{84,85}, acrilatos con fase de cristal líquido⁸⁶, etc. Así, el LDPE estirado en frío tiene una relajación viscoelástica (relajación β) en torno a los 0°C, la cual presenta una anisotropía anómala, con un valor de $\tan \delta$ máximo para la muestra cortada en diagonal respecto a la dirección de estirado (Fig. 4.30).

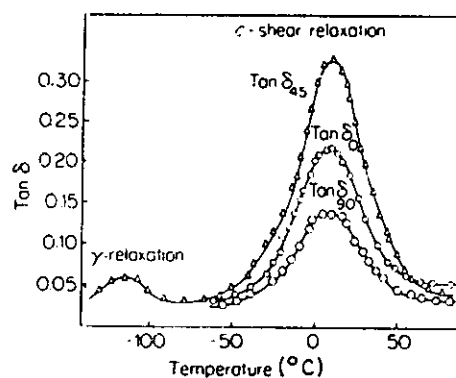


Fig. 4.30 Dependencia de $\tan \delta$ con la temperatura para láminas de LDPE estirado en frío, medidas en tres direcciones⁷⁸.

Este comportamiento anisótropo es típico de una relajación que involucra cizallamiento en un plano paralelo a la dirección de estirado. Si a estas muestras estiradas en frío se las somete a un proceso de templado o se toman láminas de orientaciones específicas⁷⁸ se observa que la anisotropía atípica la presenta ahora la relajación α , en torno a los 70°C, hecho que sugiere que la orientación del eje c de las regiones cristalinas es un factor significativo (Fig. 4.31). A esta relajación se la denomina "relajación de cizalla- c", pues implica, como se ha indicado anteriormente, cizalla en la dirección del eje c en planos que lo contienen. Las láminas de LDPE templadas y con una orientación concreta (Fig. 4.31) muestran una segunda relajación en torno a los 0°C -relajación β del LDPE- con una anisotropía diferente a la anteriormente comentada y semejante a la que presenta el polietileno de alta densidad (HDPE) (Fig. 4.32) (es decir, $\tan \delta$ es mayor en la dirección

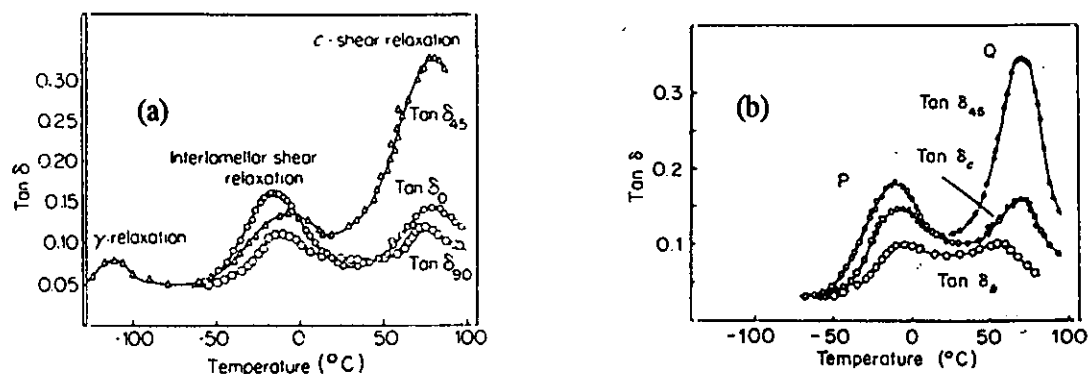


Fig. 4.31 Dependencia con la temperatura de $\tan \delta$ medida en tres direcciones, para láminas de LDPE: (a) templado (b) con orientación específica⁷⁸.

paralela a la de estirado). Para interpretar este comportamiento se propuso un mecanismo de cizalla interlaminar⁸⁷, basado en la deformación de cizalla de las regiones desordenadas situadas entre los planos laminares, las cuales se disponen formando un ángulo de aproximadamente 45° con la dirección de estirado⁸⁸. La aplicación del esfuerzo en la dirección inicial de estirado provoca un esfuerzo de cizalla paralelo a los planos laminares, y las diferencias en las magnitudes en los máximos de relajación se deberán a las desviaciones de los planos laminares respecto del ángulo de 45° . Estos resultados son coherentes con la relajación α del HDPE⁸⁹ y conducen a la conclusión de que esta relajación es similar mecánicamente a la β del LDPE; lo cual no implica que ambas estén asociadas con procesos moleculares idénticos, pues la relajación α del HDPE requiere movilidad de las superficies plegadas⁹⁰, mientras que la relajación β del LDPE es debida al contenido interfacial⁹¹.

Lo hasta aquí expuesto pone de manifiesto la dificultad de asignar relajaciones mecánicas a mecanismos específicos basados en un comportamiento análogo de diferentes polímeros. Los semicristalinos estirados en frío se caracterizan generalmente por fracciones orientadas desordenadas atravesadas por moléculas conectivas intercrystalinas tensas. De modo que el mecanismo de orientación es el factor de mayor relevancia en la determinación de las propiedades para pequeñas deformaciones, aunque no por ello se ha de descartar la intervención de otros procesos de deformación plástica.

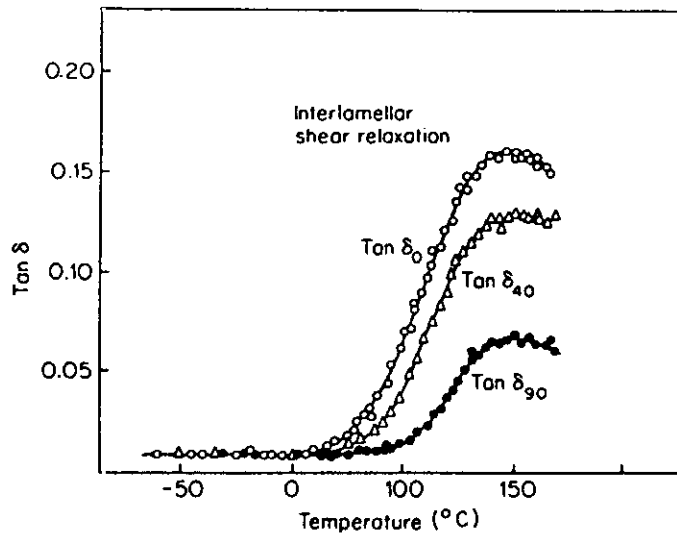


Fig. 4.32 Dependencia de $\tan \delta$ con la temperatura, para láminas de HDPE estirado en frío y templado posteriormente medidas, en diferentes direcciones⁸².

Por otra parte, el templado y el estirado en caliente tienen el efecto de relajar el material intercrystalino y, en muchos casos, de producir una estructura laminar. Cuando esto sucede, las propiedades mecánicas se ven influenciadas por la geometría laminar y, por tanto, para una explicación completa se ha de tener un conocimiento detallado de dicha estructura laminar.

4.4.5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El método habitual de estudio de la anisotropía mediante análisis mecanodinámico es la determinación del módulo complejo (módulos de almacenamiento y de pérdida) y del amortiguamiento en las direcciones paralela, diagonal y normal a la dirección de estirado, denominándose los valores obtenidos con los subíndices 0, 45 y 90, respectivamente. Los valores obtenidos en estas tres direcciones son suficiente para el estudio de la anisotropía, como se demostró⁹² al utilizar muestras cortadas en varias direcciones intermedias entre 0 y 90°. Con objeto de desarrollar un estudio comparativo de los resultados, deben evitarse las diferencias en los factores de forma, tomando las probetas para el análisis de las diferentes direcciones de una misma película estirada y con la misma longitud entre las mordazas, y trabajando con ellas en los intervalos de frecuencia y temperatura descritos en el Capítulo 3 de la presente Memoria. Para verificar el primer requisito expuesto, la probeta después del proceso de deformación ha de poseer una anchura suficiente como para obtener de ella las muestras en las tres direcciones de medida, de ahí que la anchura inicial de la probeta fuera de 3.7 cm. En todos los ensayos las muestras se colocaron a una distancia inicial entre las mordazas de 3.5 cm y la relación de estirado alcanzada fue de 4.

Se procedió únicamente al estudio de los diferentes copolímeros con tratamiento térmico Q, debido a las numerosas dificultades halladas en las medidas de las muestras cortadas en las direcciones normal y diagonal. PVAL-Q no pudo estudiarse por la imposibilidad de conseguir una película suficientemente grande y homogénea como para cortar de ella probetas de dimensiones adecuadas. El estirado se realizó a 80°C, pues a esta temperatura la deformación uniaxial de todos los copolímeros se desarrolla fácilmente, y las velocidades de estirado empleadas fueron las mismas que para el estudio de las propiedades mecánicas, es decir, 10 y 0.5 cm min⁻¹.

4.4.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.6.1 Características específicas de las relajaciones viscoelásticas de los copolímeros VAE totalmente hidrolizados y del LDPE, estudiadas en diferentes direcciones

4.4.6.1.1 Dirección paralela a la de estirado

Se distinguen claramente tres relajaciones, α' , α y β en orden decreciente de temperatura, en los copolímeros cuando el análisis viscoelástico se realiza en la dirección paralela a la de estirado, como ya se comentó en el apartado 3.3.5, pero ciertas condiciones específicas en la preparación de las muestras introducen algunas variaciones en el comportamiento mecanodinámico de los copolímeros. Las particularidades aludidas hacen referencia a:

- la relación de estirado, que en todos los casos analizados es de 4 mientras que en las muestras estudiadas en el Capítulo 3, estiradas a de 80°C, la relación de estirado era superior, del orden de 6.
- el tiempo de acondicionamiento a la temperatura de 80°C (superior a la de transición vítrea de los diferentes sistemas), que es superior al de las probetas convencionales debido a las grandes dimensiones de las probetas utilizadas para estas medidas.

Ambas circunstancias provocan algunas variaciones, las cuales pueden observarse en las Figs. 4.33-4.38 y en los valores de la Tabla 4.7, y se detallan a continuación.

Los módulos de almacenamiento en los copolímeros son elevados, en torno a los 15 GPa en la zona de baja temperatura, pero inferiores a los encontrados para las muestras con tratamiento térmico Q estirados a 80°C (Tabla 3.12); este hecho es consecuencia de la menor relación de estirado actual y del mayor tiempo de templado al acondicionar las probetas.

La relajación α' presenta una intensidad mayor que la exhibida en las muestras estiradas a 80°C (comparar Tablas 3.11 y 4.7), siendo el origen del aumento de intensidad el mejor templado de las muestras; su localización también se altera, desplazándose el máximo a temperaturas inferiores dado que la relación de estirado es menor y por ello

también la orientación de la fase cristalina.

La relajación α se desplaza a temperaturas ligeramente superiores (comparación entre las Tablas 3.11 y 4.7) a consecuencia del templado. La T_α disminuye a medida que el contenido de alcohol vinílico en el copolímero es menor, tal y como sucedía con anterioridad. La intensidad es análoga a la manifestada por los copolímeros estirados a 80°C y, como en este caso, VAE-3-Q presenta la intensidad mínima.

La relajación β tiene lugar a temperaturas ligeramente superiores por efecto del templado, aunque presenta una intensidad semejante a la de las muestras estiradas a 80°C.

Tabla 4.7

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y copolímeros Q, estirados a 80°C a ambas velocidades 0.5 y 10 cm min^{-1} , medidos en la dirección paralela a la de estirado.

Muestra	T(°C)				$\tan \delta$				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-Q	-	-53.0	82.0	113.0	-	0.022	0.36	0.32	-	50	>400	- ^a
PVAL-Q-0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-Q-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	-	-22.5	48.0	-	-	0.046	0.18	-	-	120	>400	-
VAE-1-Q-0.5	-	-5.0	54.0	100.5	-	0.061	0.08	0.16	-	85	>400	230
VAE-1-Q-10	-	-6.0	53.5	93.0 106.5	-	0.065	0.07	0.15 0.15	-	70	>400	270 220
VAE-2-Q	-	-20.5	48.0	-	-	0.045	0.18	-	-	110	>400	-
VAE-2-Q-0.5	-	-12.0	49.5	91.5 107.0	-	0.064	0.09	0.15 0.15	-	95	>400	- ^a 250
VAE-2-Q-10	-	-5.5	48.5	83.0 104.0	-	0.066	0.08	0.13 0.15	-	80	>400	- ^a 230
VAE-3-Q	-125.0	-28.5	45.5	-	0.020	0.050	0.18	-	25	85	>400	-
VAE-3-Q-0.5	-116.5	-10.5	45.0	89.5	0.034	0.072	0.07	0.16	60	80	>400	250
VAE-3-Q-10	-115.0	-14.0	40.5	96.0	0.028	0.070	0.06	0.13	45	90	>400	260
PE-Q	-122.0	-8.0	37.5	-	0.046	0.133	0.25	-	60	230	105	-
PE-Q-0.5	-117.0	19.0	37.5	-	0.062	0.151	0.18	-	58	210	220	-
PE-Q-10	-117.0	18.0	39.5	-	0.071	0.121	0.14	-	54	200	240	-

^a no se observa nítidamente el valor de $\tan \delta$ en todas las frecuencias

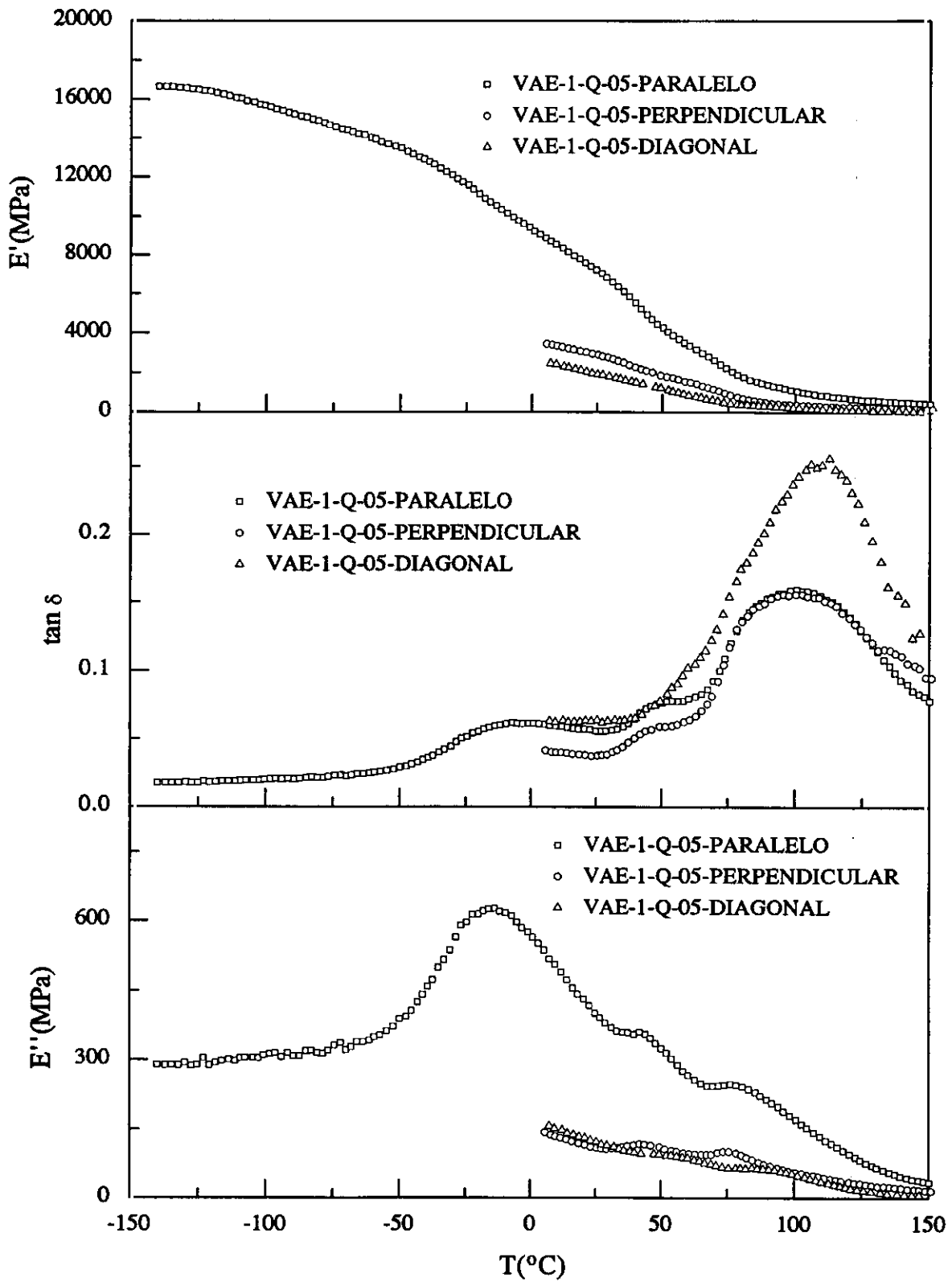


Fig. 4.33 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-1-Q estirado a 80°C y 0.5 cm min^{-1} , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

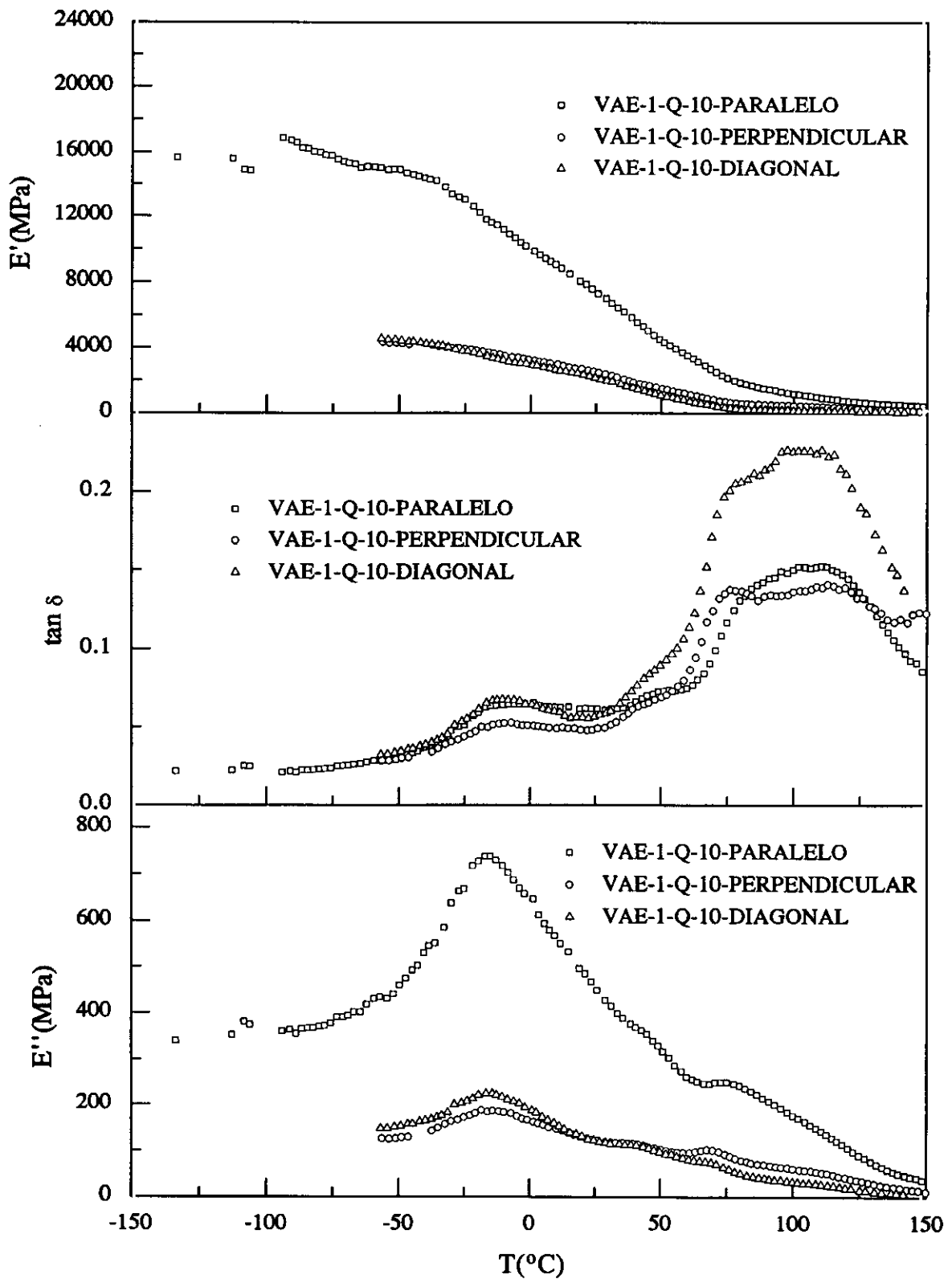


Fig. 4.34 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-1-Q estirado a 80°C y 10 cm min^{-1} , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

4.4.6.1.2 Dirección perpendicular a la de estirado

Las medidas en la dirección normal a la de estirado se dificultan para valores altos de la fracción molar de alcohol vinílico; así, para VAE-3-Q el estudio pudo llevarse a cabo desde -140°C pero para los otros dos copolímeros sólo desde -60°C o incluso desde 0°C para VAE-1-Q estirado a 0.5 cm min^{-1} . La fragilidad aludida en esta dirección de medida se presenta acompañada de valores bajos de los módulos de almacenamiento, en comparación con los hallados para los mismos copolímeros en la dirección paralela a la de estirado.

En todas las muestras se distinguen tres relajaciones viscoelásticas, α' , α y β en orden decreciente de temperatura (Tabla 4.8). En VAE-3-Q la relajación γ es muy tenue, lo que apunta al impedimento de movilidad de los grupos metilénicos en las muestras cortadas en esta dirección. Además, en los copolímeros Q estirados a la mayor velocidad de deformación, se aprecian dos relajaciones a temperaturas superiores a la de transición vítrea, las cuales, como en el caso del polietileno de alta densidad, pueden asociarse al movimiento vibracional en la fase cristalina (la de menor temperatura) y a movimientos traslacionales de dicha fase. En las demás muestras no se llega a producir este desdoblamiento de la relajación α' . En general, la relajación α' tiene una intensidad análoga a la obtenida en muestras cortadas en la dirección paralela.

La transición vítrea es ligeramente menos intensa que para la dirección paralela y VAE-3 continúa exhibiendo la menor intensidad, lo que apunta a un movimiento más restringido de la fase amorfa en este caso. Su localización está relacionada con el contenido en comonomero, desplazándose a temperaturas superiores a medida que disminuye el contenido de etileno.

La relajación β de VAE-3 manifiesta la tendencia general de presentarse a menor temperatura, siendo su intensidad inferior a la de la dirección paralela.

Tabla 4.8

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y copolímeros Q, estirados a 80°C a ambas velocidades 0.5 y 10 cm min⁻¹, medidos en la dirección perpendicular a la de estirado.

Muestra	T(°C)				tan δ				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-Q	-	-53.0	82.0	113.0	-	0.022	0.36	0.32	-	50	>400	_b
PVAL-Q-0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-Q-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	-	-22.5	48.0	-	-	0.046	0.18	-	-	120	>400	-
VAE-1-Q-0.5	-	^a	51.5	100.5	-	^a	0.06	0.16	-	^a	>400	200
VAE-1-Q-10	-	-8.5	50.5	78.5 113.0	-	0.053	0.07	0.14 0.14	-	65	>400	340 250
VAE-2-Q	-	-20.5	48.0	-	-	0.045	0.18	-	-	110	>400	-
VAE-2-Q-0.5	-	-10.0	50.0	87.5 107.0	-	0.050	0.08	0.15 0.15	-	70	>400	340 240
VAE-2-Q-10	-	-5.0	46.5	84.0 103.5	-	0.050	0.07	0.13 0.15	-	90	>400	350 _b
VAE-3-Q	-125.0	-28.5	45.5	-	0.020	0.050	0.18	-	25	85	>400	-
VAE-3-Q-0.5	-118.0	-13.5	45.0	90.0	0.022	0.052	0.05	0.15	42	90	>400	210
VAE-3-Q-10	^c	-14.0	43.5	75.5 110.5	^c	0.051	0.06	0.13 0.13	^c	-	>400	360 _b
PE-Q	-122.0	-8.0	37.5	-	0.046	0.133	0.25	-	61	230	105	-
PE-Q-0.5	-121.5	19.0	37.0	-	0.043	0.104	0.12	-	40	205	220	-
PE-Q-10	-121.0	16.5	41.0	-	0.036	0.087	0.12	-	62	160	180	-

^a la medida comienza a 0°C; ^b no se observan nítidamente los resultados a todas las frecuencias; ^c la medida comienza a -100°C

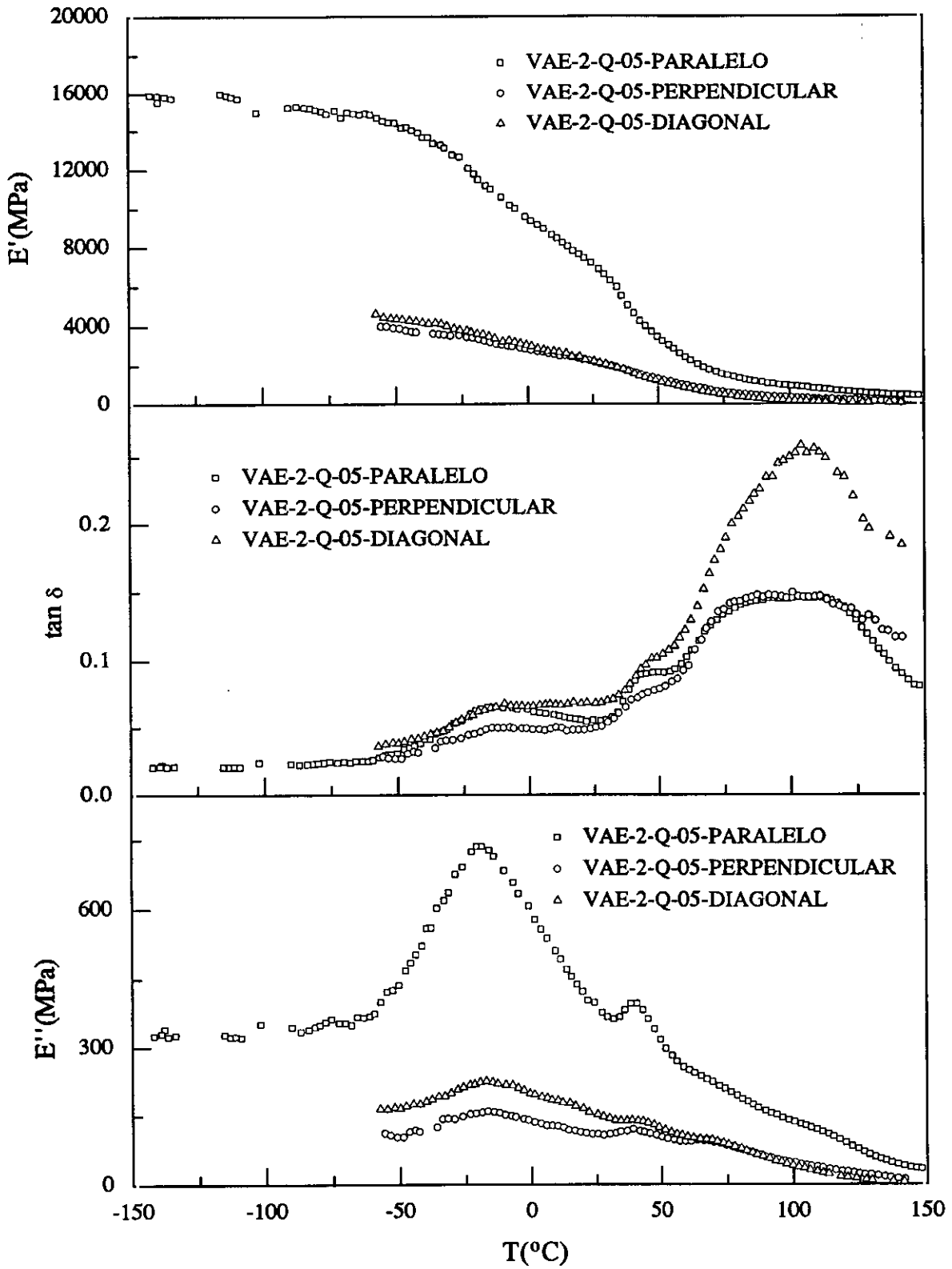


Fig. 4.35 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-2-Q estirado a 80°C y 0.5 cm min^{-1} , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

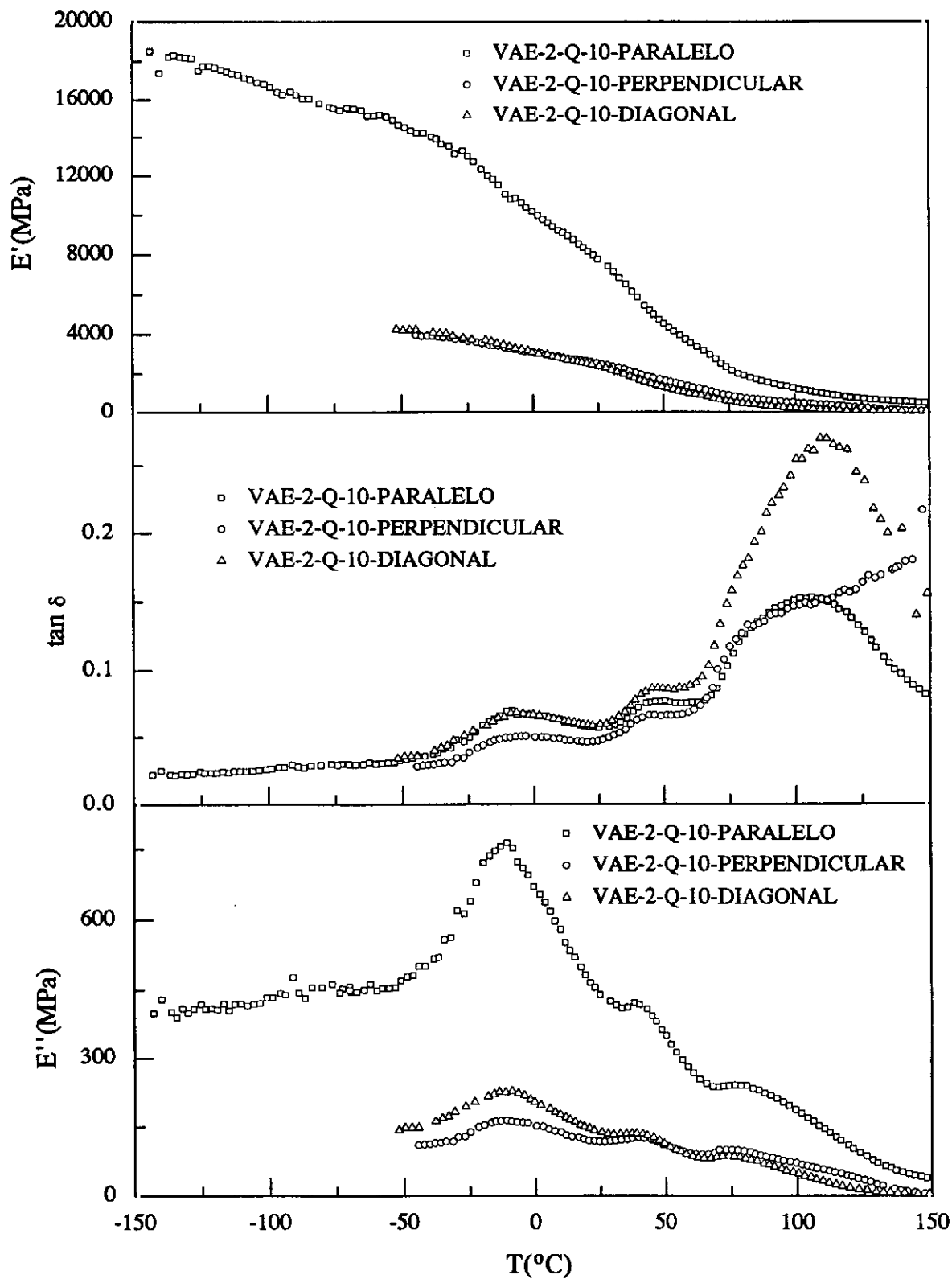


Fig. 4.36 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-2-Q estirado a 80°C y 10 cm min^{-1} , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

4.4.6.1.3 Dirección diagonal a la dirección de estirado

Los diferentes copolímeros VAE, de manera análoga a las otras dos direcciones estudiadas, presentan tres relajaciones α' , α y β en orden decreciente de temperatura (Tabla 4.9). En esta dirección de análisis, tal y como sucedía en la dirección normal a la de estirado, se observan módulos de almacenamiento inferiores a los encontrados en la dirección paralela; además la fragilidad de las probetas impidió que las medidas pudieran realizarse desde -140°C , por lo que la temperatura de inicio del experimento hubo de elevarse.

Es de destacar la mayor intensidad (en $\tan \delta$) presentada por la relajación α' en dirección diagonal en comparación con la misma relajación en las otras dos direcciones analizadas. Tal circunstancia es mucho más acusada para las muestras de PE-Q (Figs. 4.39 y 4.40), lo que evidencia la anisotropía anómala ya comentada en el apartado 4.4.4. Los copolímeros VAE objetivos de este trabajo muestran esta anomalía a pesar de que el etileno es la cunidad minoritaria. Por otra parte, esta relajación parece ser el solapamiento de dos procesos, aunque en ningún caso se observen dos máximos independientes. La anchura de la relajación aumenta con el contenido de alcohol vínlico, de forma que para VAE-1 la relajación α se convierte en un simple hombro de esta relajación de la fase cristalina. La temperatura de la relajación α mantiene su relación inversa con la composición de etileno.

Tabla 4.9

Temperaturas e intensidades (en $\tan \delta$, a 3 Hz) y energías de activación para las diferentes relajaciones de los homopolímeros y copolímeros Q, estirados a 80°C a ambas velocidades 0.5 y 10 cm min⁻¹, medidos en la dirección diagonal a la de estirado.

Muestra	T(°C)				tan δ				ΔH (kJ mol ⁻¹)			
	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'	γ	β	α	α'
PVAL-Q	-	-53.0	82.0	113.0	-	0.022	0.36	0.32	-	50	>400	^b
PVAL-Q-0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PVAL-Q-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VAE-1-Q	-	-22.5	48.0	-	-	0.046	0.18	-	-	120	>400	-
VAE-1-Q-0.5	-	^a	62.5	82.0 109.5	-	^a	0.11	0.25	-	^a	>400	^b 210
VAE-1-Q-10	-	-8.5	52.0	82.5 104.0	-	0.067	0.09	0.21 0.23	-	120	>400	330 170
VAE-2-Q	-	-20.5	48.0	-	-	0.045	0.18	-	-	110	>400	-
VAE-2-Q-0.5	-	-7.0	51.5	82.0 106.0	-	0.066	0.11	0.22 0.25	-	^b	>400	^b 190
VAE-2-Q-10	-	-4.0	48.5	82.0 111.5	-	0.067	0.09	0.18 0.27	-	100	>400	^b 190
VAE-3-Q	-125.0	-28.5	45.5	-	0.020	0.050	0.18	-	25	85	>400	-
VAE-3-Q-0.5	^c	-16.5	44.5	88.5	^c	0.067	0.08	0.22	^c	75	>400	170
VAE-3-Q-10	^b	-9.5	42.0	83.0 96.5	^b	0.084	0.09	0.22 0.24	^b	90	>400	^b 170
PE-Q	-122.0	-8.0	37.5	-	0.046	0.133	0.25	-	60	230	105	-
PE-Q-0.5	-121.5	6.0	43.5	-	0.044	0.124	0.67	-	40	150	190	-
PE-Q-10	-121.0	6.5	48.0	-	0.044	0.106	0.63	-	62	230	160	-

^a la medida comienza a 0°C; ^b no se observan nítidamente los resultados a todas las frecuencias; ^c la medida comienza a -100°C

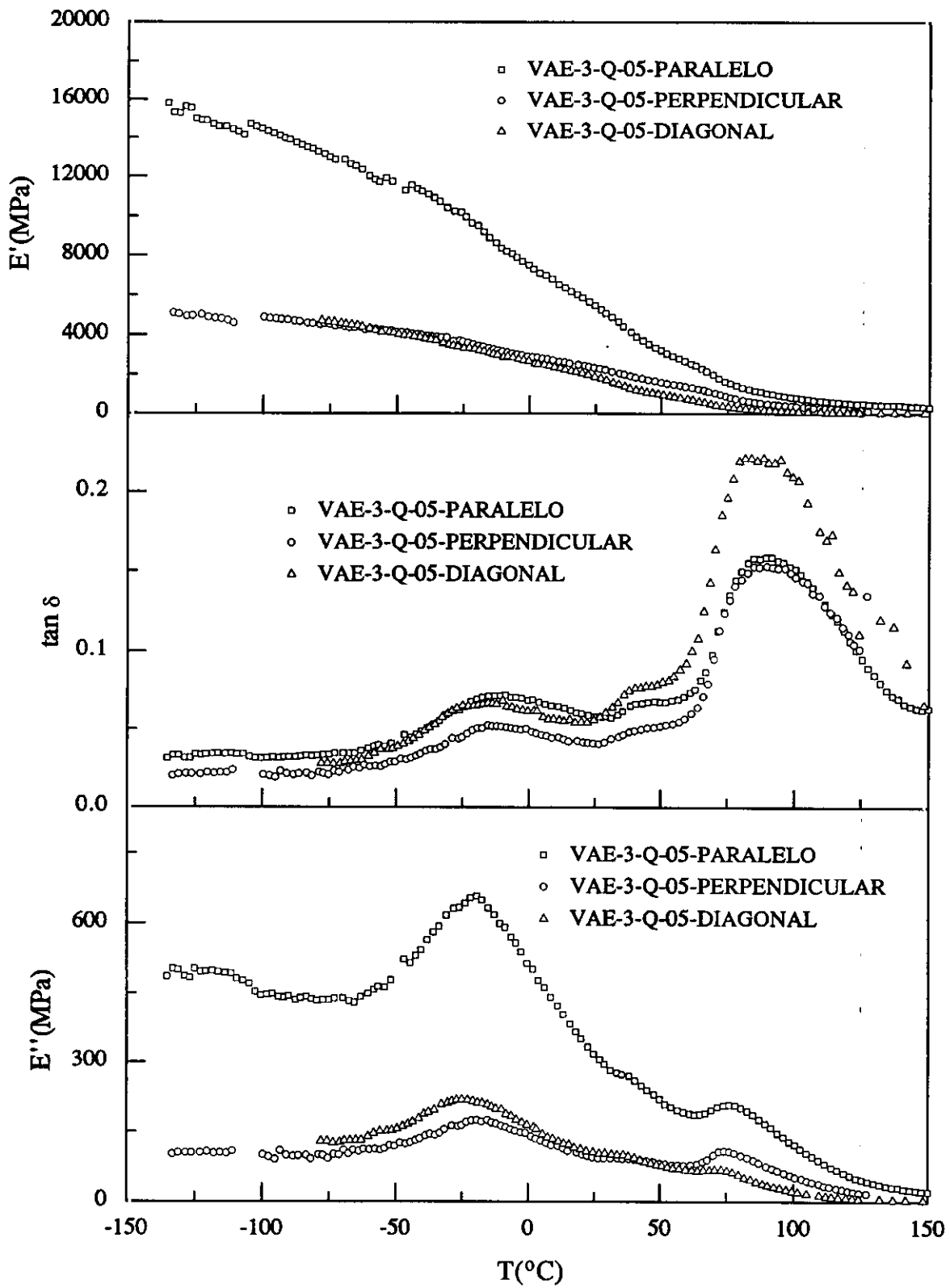


Fig. 4.37 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-3-Q estirado a 80°C y 0.5 cm min^{-1} , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

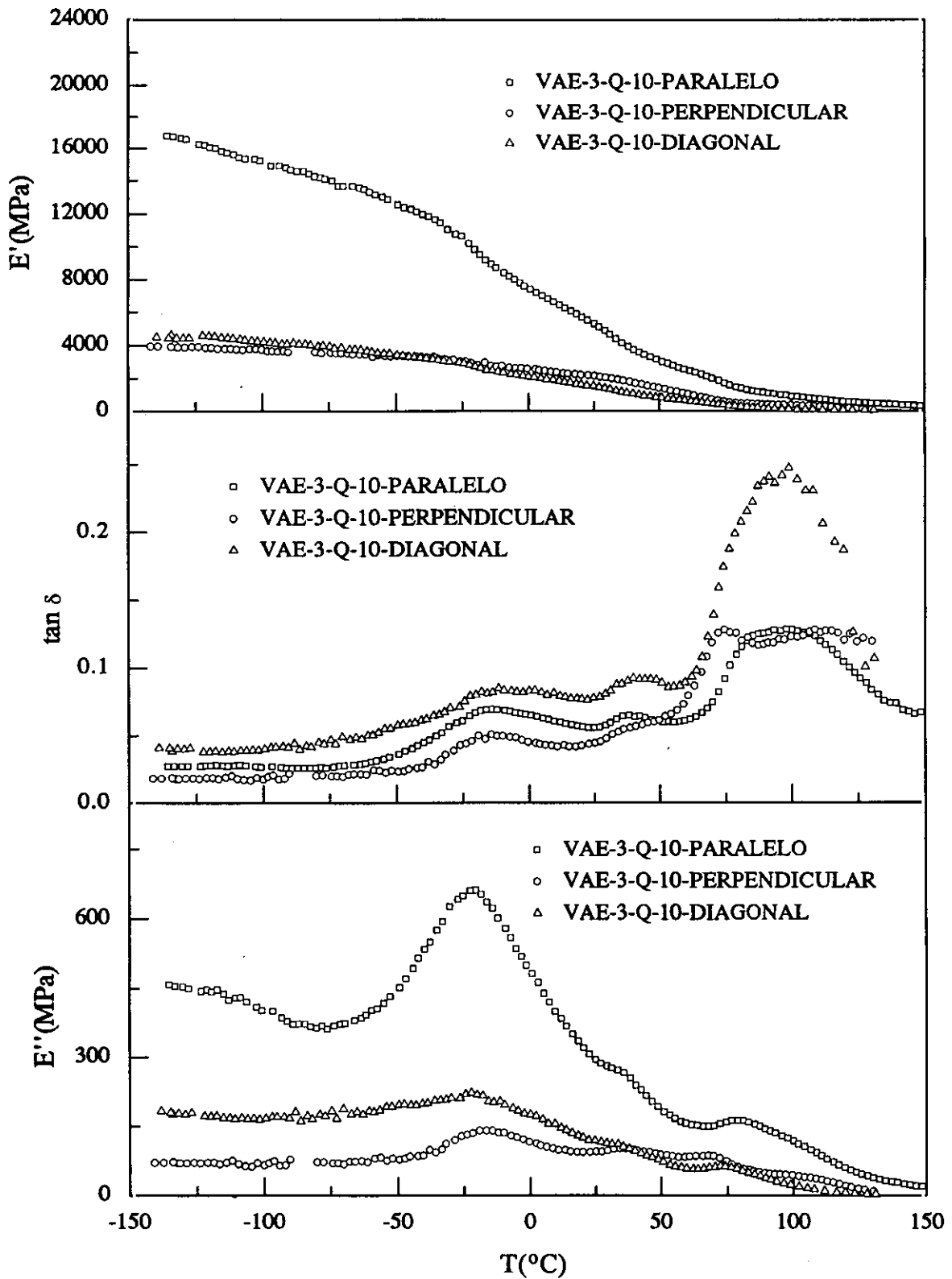


Fig. 4.38 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para VAE-3-Q estirado a 80°C y 10 cm min^{-1} , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

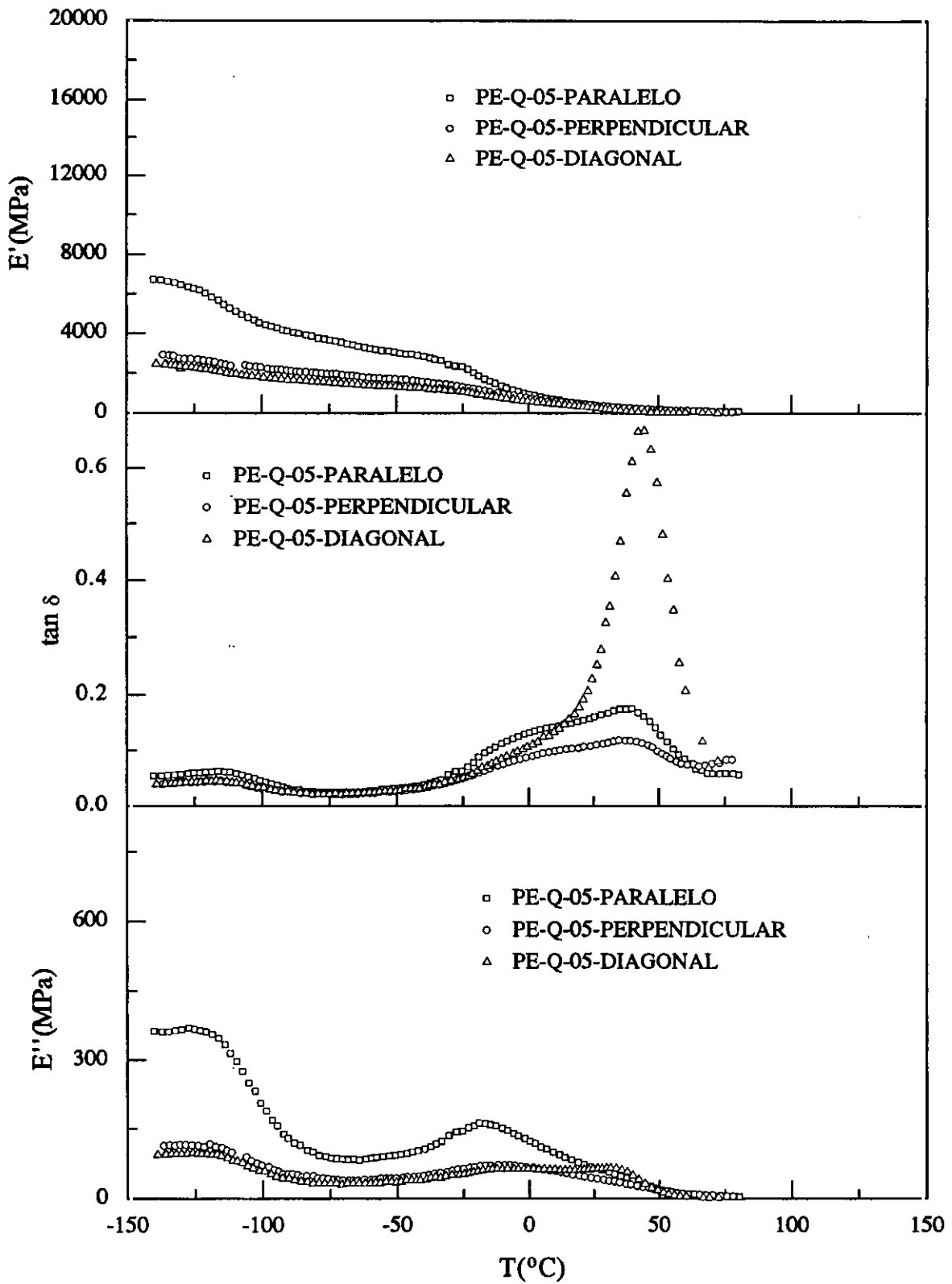


Fig. 4.39 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para PE-Q estirado a 0.5 cmmin^{-1} y 80°C , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

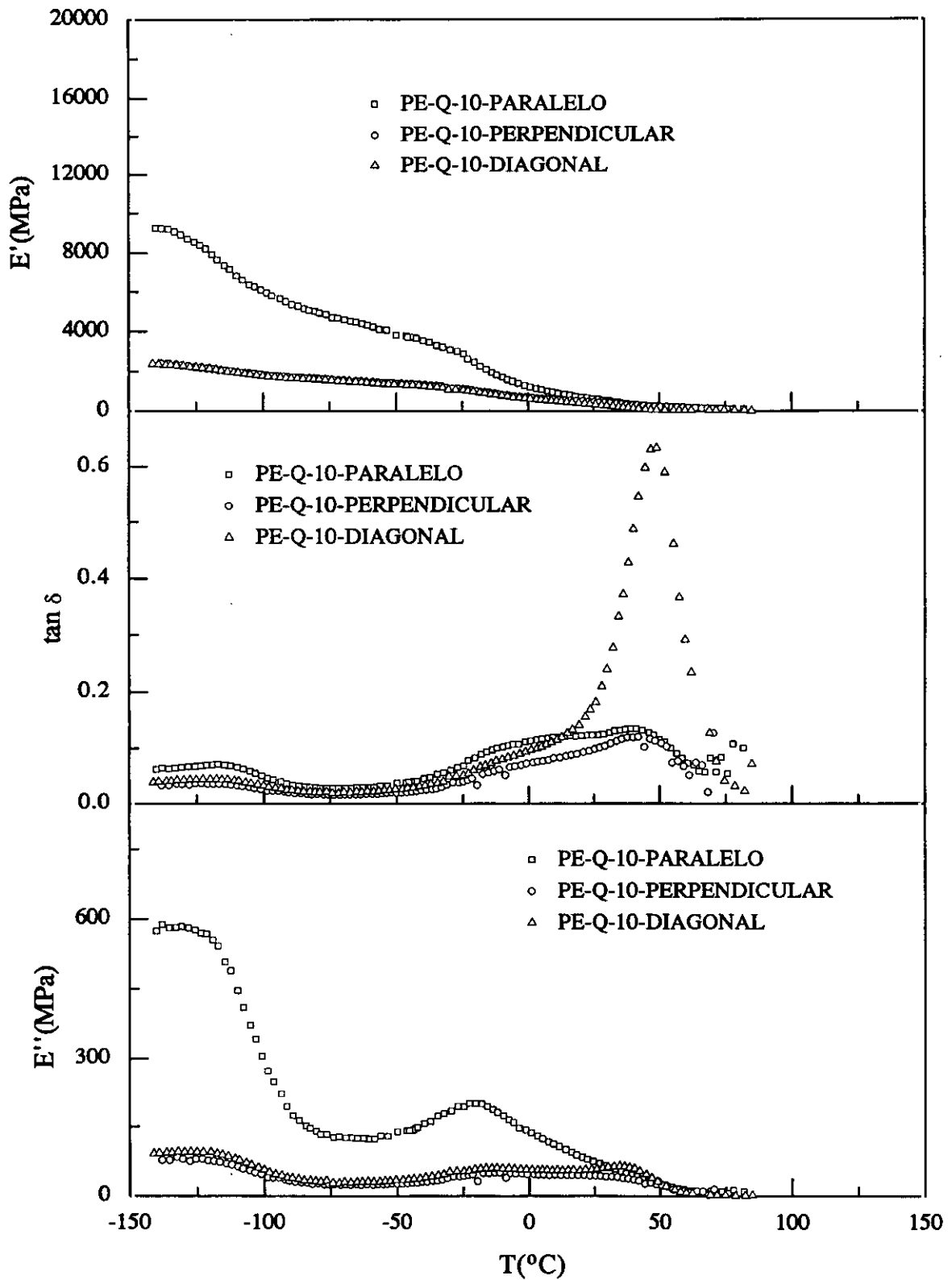


Fig. 4.40 Variación de E' , $\tan \delta$ y E'' con la temperatura, a 3 Hz, para PE-Q estirado a 10 cm min^{-1} y 80°C , analizado en las direcciones paralela, normal y diagonal respecto a la dirección de deformación uniaxial.

4.4.6.2 Anisotropía mecánica de los copolímeros VAE totalmente hidrolizados

Las Tablas 4.10 a 4.13 recogen las variaciones comparativas de los módulos de almacenamiento y de pérdida y del amortiguamiento en las direcciones paralela, diagonal y normal a la de estirado para los distintos copolímeros y el polietileno, a las dos velocidades de estirado empleadas. El valor de los parámetros viscoelásticos está tomado a temperaturas en torno a las de las relajaciones (-15, 50, 90 y 100°C) y a otras dos en que los movimientos moleculares están restringidos (-80 y 20°C).

4.4.6.2.1 Módulos de almacenamiento y de pérdida

La anisotropía de los módulos se puede observar en las Tablas 4.10 a 4.13 y en las gráficas polares del tipo representado en las Figs. 4.41 a 4.44, y en ellas se observa que el valor de los módulos de almacenamiento para los diferentes copolímeros VAE-Q a ambas velocidades de estirado, es siempre más elevado en la dirección paralela que en las otras dos direcciones estudiadas, mientras que en el PE-Q se observa el fenómeno de la inversión de módulos a la temperatura de 50°C cuando el material se ha estirado a 0.5 cm min⁻¹ (Tabla 4.10). La primera circunstancia enunciada evidencia que la orientación de las cadenas en la dirección de estirado provoca un incremento de la rigidez, y por ello, en dicha dirección los esfuerzos se transmiten preferentemente a través de las moléculas conectivas tensas, mientras que en las otras direcciones la deformación se desarrolla venciendo fuerzas más débiles. Los valores menores corresponden a la dirección diagonal, salvo a bajas temperaturas para las que en algún caso aparece un valor ligeramente superior a los de los módulos en la dirección transversal.

El comportamiento anisótropo de los módulos de almacenamiento para los copolímeros, en términos generales, se caracteriza por un descenso de la anisotropía en ambas direcciones (diagonal y transversal), a medida que la temperatura aumenta hasta temperaturas superiores a la transición vítrea (90°C), en las cuales la pérdida de consistencia mecánica es muy acusada para las direcciones diagonal y normal a la dirección de estirado. A temperaturas superiores a 90°C la anisotropía de nuevo aumenta, puesto que en la dirección paralela el módulo disminuye con la temperatura, pero a consecuencia de la

orientación de las cadenas macromoleculares en la dirección de estirado, la disminución en las otras dos direcciones es superior.

Las diferentes Tablas y Figuras ponen de manifiesto el efecto de la velocidad de estirado, de forma que la mayor velocidad provoca una mayor anisotropía, que es consecuencia de la orientación superior de las cadenas en la dirección paralela a la de estirado, hecho que produce unos módulos mayores en dicha dirección en detrimento de los módulos de almacenamiento en las otras dos direcciones estudiadas.

El comportamiento de los módulos de pérdida, en general, es análogo al presentado por los módulos de almacenamiento, siendo muy superior el hallado en la dirección paralela a la de estirado, como se observa en la Figs. 4.43 y 4.44.

Tabla 4.10

Valores relativos de anisotropía de los módulos dinámicos y del desfase, a diferentes temperaturas y ambas velocidades de estirado, para PE-Q en las direcciones paralela, diagonal y normal respecto a la dirección de estirado.

V _e (cm min ⁻¹)	T (°C)	Anisotropía	Valores relativos		
			0°	45°	90°
0.5	-80	E' ₀ > E' ₉₀ > E' ₄₅	1	0.417	0.529
	-15	E' ₀ > E' ₉₀ > E' ₄₅	1	0.533	0.677
	20	E' ₀ > E' ₉₀ > E' ₄₅	1	0.682	0.914
	50	E' ₉₀ > E' ₀ > E' ₄₅	0.865	0.087	1
	90	-	-	-	-
	100	-	-	-	-
10	-80	E' ₀ > E' ₉₀ > E' ₄₅	1	0.318	0.325
	-15	E' ₀ > E' ₉₀ > E' ₄₅	1	0.415	0.440
	20	E' ₀ > E' ₉₀ > E' ₄₅	1	0.550	0.708
	50	E' ₀ > E' ₉₀ > E' ₄₅	1	0.194	0.962
	90	-	-	-	-
	100	-	-	-	-
0.5	-80	E'' ₀ > E'' ₉₀ > E'' ₄₅	1	0.346	0.452
	-15	E'' ₀ > E'' ₉₀ > E'' ₄₅	1	0.391	0.447
	20	E'' ₀ > E'' ₄₅ > E'' ₉₀	1	0.812	0.634
	50	E'' ₀ > E'' ₉₀ > E'' ₄₅	1	0.746	0.833
	90	-	-	-	-
	100	-	-	-	-
10	-80	E'' ₀ > E'' ₄₅ > E'' ₉₀	1	0.227	0.188
	-15	E'' ₀ > E'' ₄₅ > E'' ₉₀	1	0.314	0.262
	20	E'' ₀ > E'' ₄₅ > E'' ₉₀	1	0.671	0.537
	50	E'' ₄₅ > E'' ₀ > E'' ₉₀	0.956	1	0.874
	90	-	-	-	-
	100	-	-	-	-
0.5	-80	tan δ ₀ > tan δ ₄₅ = tan δ ₉₀	1	0.800	0.800
	-15	tan δ ₀ > tan δ ₄₅ > tan δ ₉₀	1	0.750	0.650
	20	tan δ ₉₀ < tan δ ₀ < tan δ ₄₅	0.811	1	0.568
	50	tan δ ₉₀ < tan δ ₀ < tan δ ₄₅	0.246	1	0.191
	90	-	-	-	-
	100	-	-	-	-
10	-80	tan δ ₀ > tan δ ₄₅ = tan δ ₉₀	1	0.667	0.667
	-15	tan δ ₀ > tan δ ₄₅ > tan δ ₉₀	1	0.778	0.667
	20	tan δ ₉₀ < tan δ ₀ < tan δ ₄₅	0.800	1	0.600
	50	tan δ ₉₀ < tan δ ₀ < tan δ ₄₅	0.195	1	0.179
	90	-	-	-	-
	100	-	-	-	-

Tabla 4.11

Valores relativos de anisotropía de los módulos dinámicos y del desfase, a diferentes temperaturas y ambas velocidades de estirado, para VAE-1-Q en las direcciones paralela, diagonal y normal respecto a la dirección de estirado.

V_e (cm min ⁻¹)	T (°C)	Anisotropía	Valores relativos		
			0°	45°	90°
0.5	-80	-	-	-	-
	-15	-	-	-	-
	20	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.275	0.403
	50	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.278	0.434
	90	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.211	0.336
	100	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.192	0.329
10	-80	-	-	-	-
	-15	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.291	0.319
	20	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.291	0.336
	50	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.235	0.336
	90	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.121	0.344
	100	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.118	0.377
0.5	-80	-	-	-	-
	-15	-	-	-	-
	20	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.303	0.269
	50	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.289	0.339
	90	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.286	0.332
	100	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.291	0.325
10	-80	-	-	-	-
	-15	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.303	0.246
	20	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.243	0.262
	50	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.292	0.317
	90	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.181	0.322
	100	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.177	0.342
0.5	-80	-	-	-	-
	-15	-	-	-	-
	20	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.667
	50	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.750
	90	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.732	1	0.732
	100	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.667	1	0.667
10	-80	-	-	-	-
	-15	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.923	1	0.769
	20	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.833
	50	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.778	1	0.778
	90	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.651	1	0.605
	100	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.652	1	0.609

Tabla 4.12

Valores relativos de anisotropía de los módulos dinámicos y del desfase, a diferentes temperaturas y ambas velocidades de estirado, para VAE-2-Q en las direcciones paralela, diagonal y normal respecto a la dirección de estirado.

V_0 (cm min ⁻¹)	T (°C)	Anisotropía	Valores relativos		
			0°	45°	90°
0.5	-80	-	-	-	-
	-15	$E'_0 > E'_{45} > E'_{90}$	1	0.315	0.290
	20	$E'_0 > E'_{45} > E'_{90}$	1	0.320	0.309
	50	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.339	0.376
	90	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.229	0.369
	100	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.169	0.344
10	-80	-	-	-	-
	-15	$E'_0 > E'_{45} > E'_{90}$	1	0.302	0.290
	20	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.302	0.318
	50	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.281	0.360
	90	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.190	0.385
	100	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.153	0.387
0.5	-80	-	-	-	-
	-15	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.310	0.220
	20	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.391	0.268
	50	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.389	0.329
	90	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.366	0.374
	100	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.291	0.348
10	-80	-	-	-	-
	-15	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.298	0.216
	20	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.308	0.253
	50	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.316	0.309
	90	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.293	0.379
	100	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.252	0.376
0.5	-80	-	-	-	-
	-15	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.833
	20	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.857	1	0.714
	50	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.900	1	0.800
	90	$\tan \delta_0 < \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.630	1	0.652
	100	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.600	1	0.600
10	-80	-	-	-	-
	-15	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.833
	20	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.833
	50	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.889	1	0.778
	90	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.651	1	0.651
	100	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.600	1	0.600

Tabla 4.13

Valores relativos de anisotropía de los módulos dinámicos y del desfase, a diferentes temperaturas y ambas velocidades de estirado, para VAE-3-Q en las direcciones paralela, diagonal y normal respecto a la dirección de estirado.

V_e (cm min ⁻¹)	T (°C)	Anisotropía	Valores relativos		
			0°	45°	90°
0.5	-80	$E'_0 > E'_{45} > E'_{90}$	1	0.354	0.343
	-15	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.348	0.375
	20	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.352	0.420
	50	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.299	0.494
	90	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.149	0.476
	100	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.122	0.448
10	-80	$E'_0 > E'_{45} > E'_{90}$	1	0.278	0.252
	-15	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.275	0.314
	20	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.282	0.386
	50	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.265	0.468
	90	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.132	0.352
	100	$E'_0 > E'_{90} > E'_{45}$	1	0.092	0.377
0.5	-80	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.298	0.213
	-15	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.326	0.274
	20	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.319	0.293
	50	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.353	0.376
	90	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.207	0.461
	100	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.168	0.435
10	-80	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.452	0.197
	-15	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.322	0.223
	20	$E''_0 > E''_{45} > E''_{90}$	1	0.386	0.290
	50	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.392	0.476
	90	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.250	0.331
	100	$E''_0 > E''_{90} > E''_{45}$	1	0.176	0.365
0.5	-80	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.667
	-15	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	1	0.714
	20	$\tan \delta_0 > \tan \delta_{45} > \tan \delta_{90}$	1	0.833	0.667
	50	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.875	1	0.625
	90	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.727	1	0.682
	100	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.714	1	0.691
10	-80	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.750	1	0.500
	-15	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.875	1	0.625
	20	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.750	1	0.500
	50	$\tan \delta_0 = \tan \delta_{90} < \tan \delta_{45}$	0.667	1	0.667
	90	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.542	1	0.500
	100	$\tan \delta_{90} < \tan \delta_0 < \tan \delta_{45}$	0.542	1	0.500

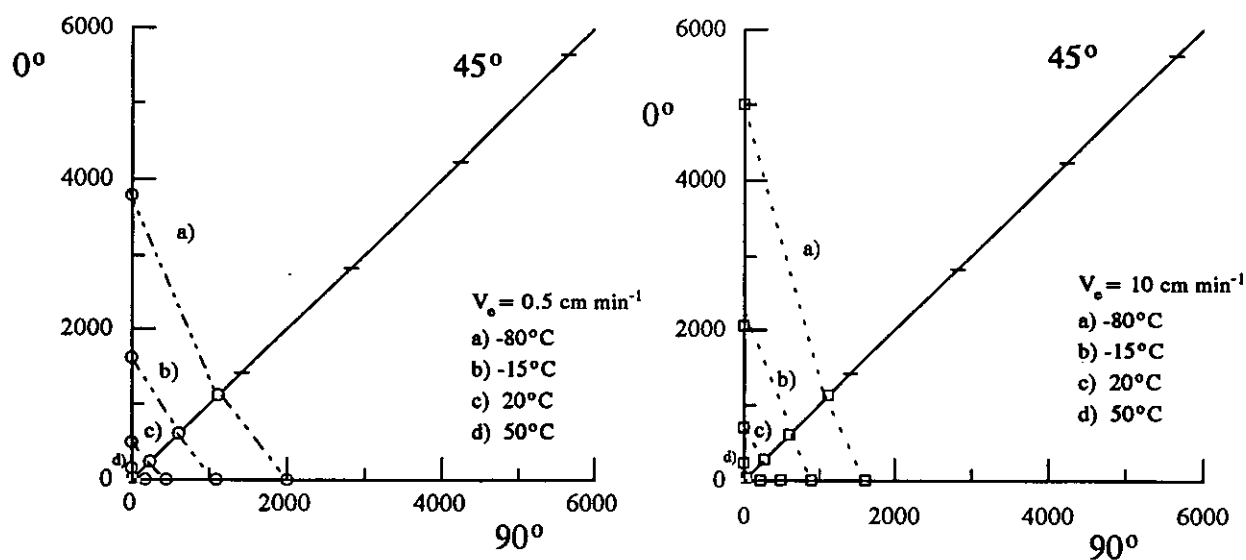


Fig. 4.41 Representación polar de la variación del módulo real (E') en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para PE-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

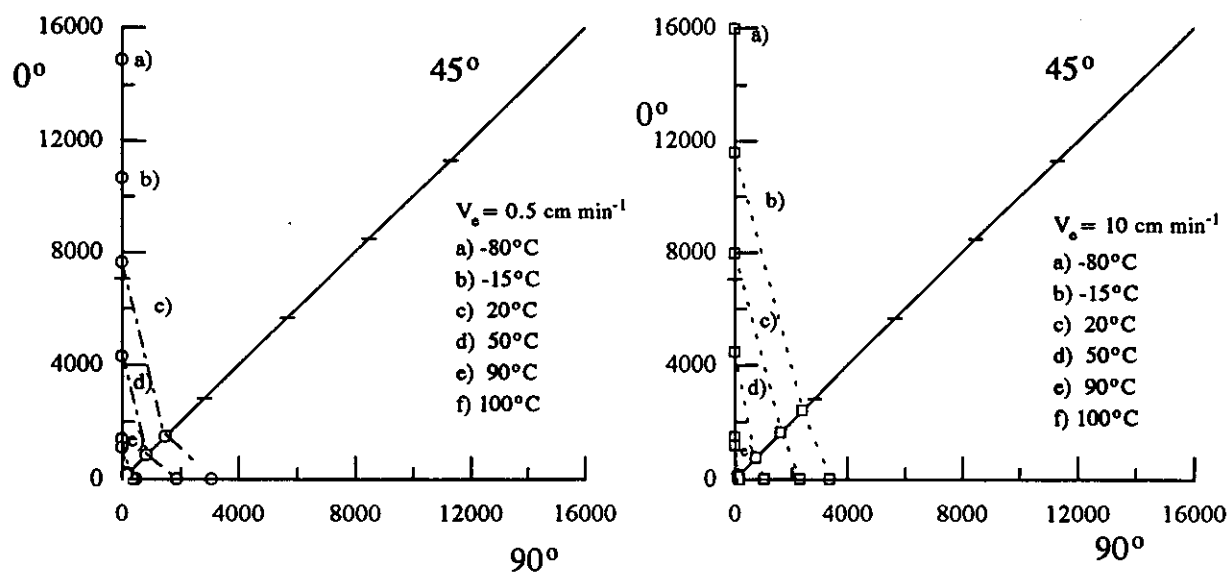


Fig. 4.42 Representación polar de la variación del módulo real (E') en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para VAE-1-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

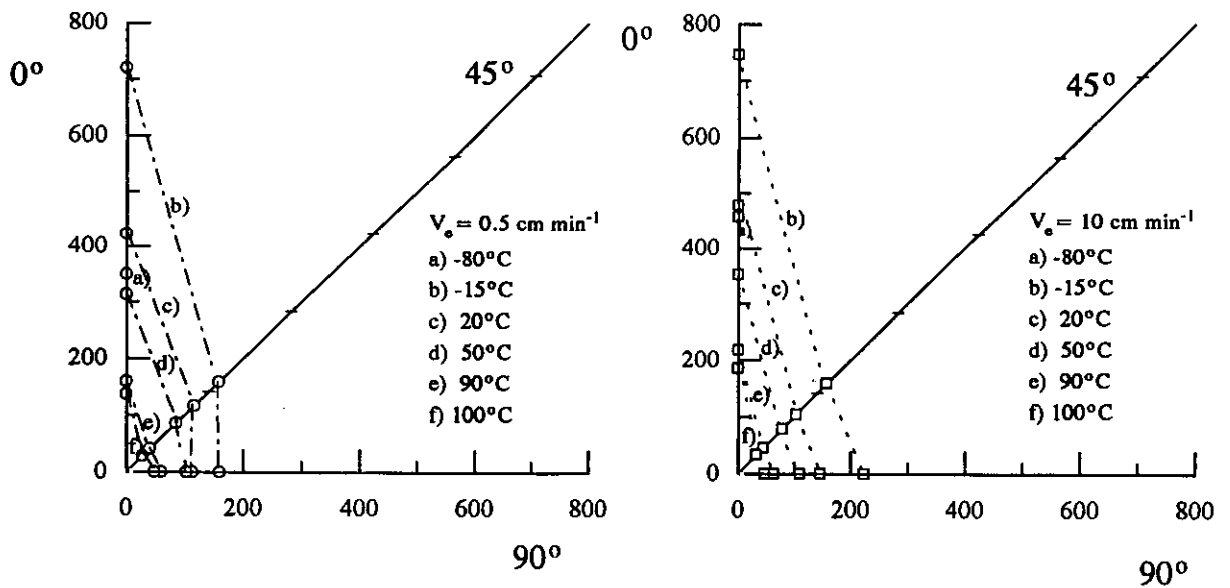


Fig. 4.43 Representación polar de la variación del módulo imaginario (E'') en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para VAE-2-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

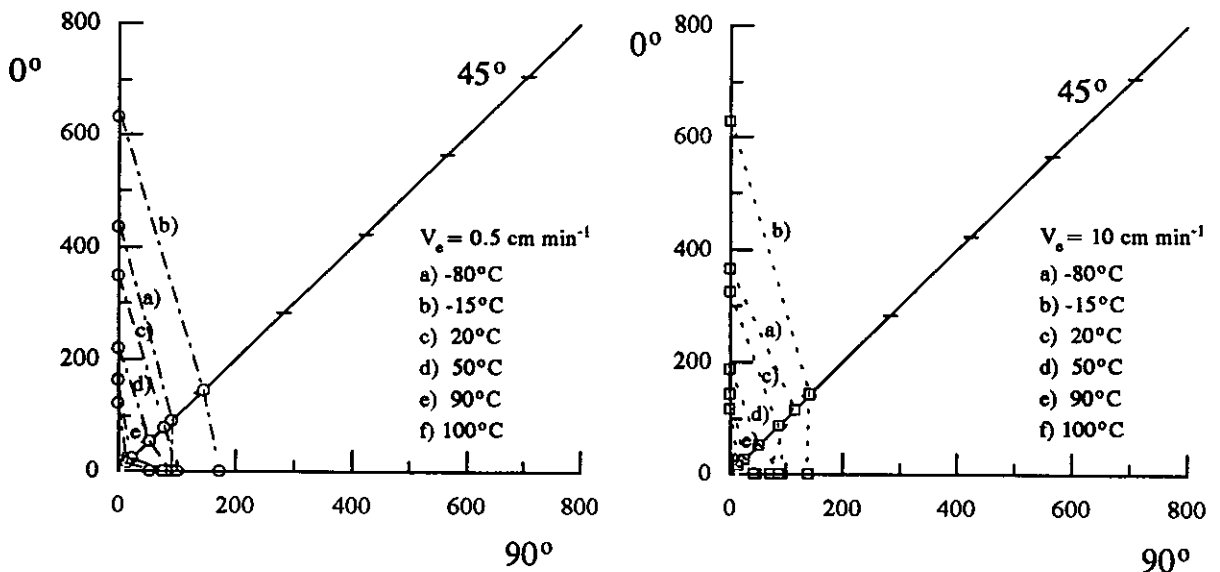


Fig. 4.44 Representación polar de la variación del módulo imaginario (E'') en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para VAE-3-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

4.4.6.2.2 Tangente de pérdida

El comportamiento exhibido por los distintos copolímeros en función de $\tan \delta$ (Figs. 4.45-4.48) es más complejo que el manifestado para los módulos de almacenamiento y de pérdida. En términos generales, en las temperaturas próximas a las de las relajaciones, los valores mayores se hallan a 45° respecto a la dirección de estirado para los tres copolímeros, a las dos velocidades analizadas, siendo el comportamiento anisótropo más acusado en la región de la transición vítrea y, sobre todo, a temperaturas superiores a ésta. Dicha anisotropía es ligeramente más acentuada en VAE-3 estirado a 10 cm min^{-1} , que recordemos es el copolímero con mayor fracción molar de etileno. Tal circunstancia concuerda con lo que se comentó en el apartado 4.4.4 para el LDPE, que presenta relajaciones denominadas "relajaciones de cizalla-c" con esta anisotropía mecánica anómala (la β para las muestras estiradas en frío y la α para las muestras templadas); el polietileno analizado en la presente Memoria manifiesta en la relajación α la anisotropía atípica aún más intensamente que la descrita en el apartado 4.4.4. Incluso en la relajación β , que ahora únicamente se observa como un hombro, aparece esta misma anisotropía, es decir $\tan \delta_{45} > \tan \delta_0 > \tan \delta_{90}$. El análisis de los resultados de los copolímeros VAE indica que su relajación cristalina es de tipo de "cizalla-c" como en el PE, implicando por ello un cizallamiento en la dirección del eje c entre planos que contienen dicha dirección; esta característica se atribuye a la presencia de cunidades de etileno en el copolímero, puesto que es en este comonomero en el que se observa este comportamiento anisótropo. La transición vítrea del sistema también presenta nítidamente este tipo de anisotropía, es decir es otra "relajación de cizalla-c" no pudiéndose afirmar lo mismo de la relajación β , ya que los valores para la direcciones paralela y diagonal son los mismos en la mayoría de los casos o ligeramente superiores para 45° , por lo que se podría pensar que esta relajación se justificase por un mecanismo de cizalla interlaminar, el cual sería responsable de la deformación de cizalla de las regiones desordenadas situadas entre los planos laminares.

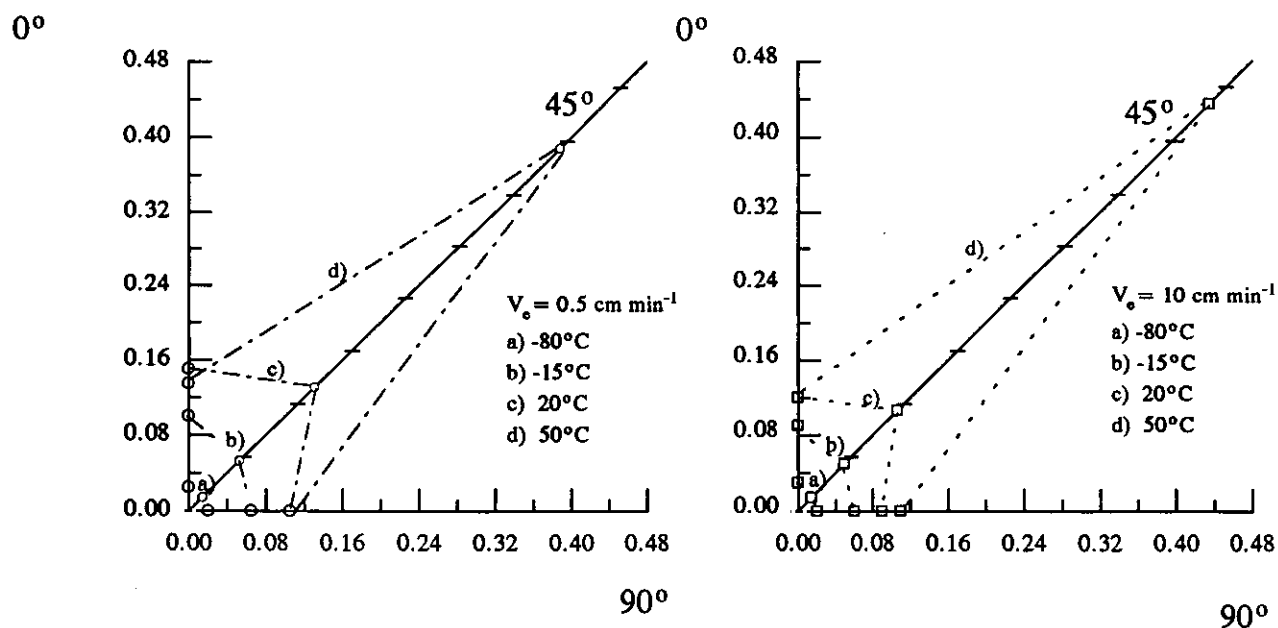


Fig. 4.45 Representación polar de la variación del desfase ($\tan \delta$) en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para PE-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

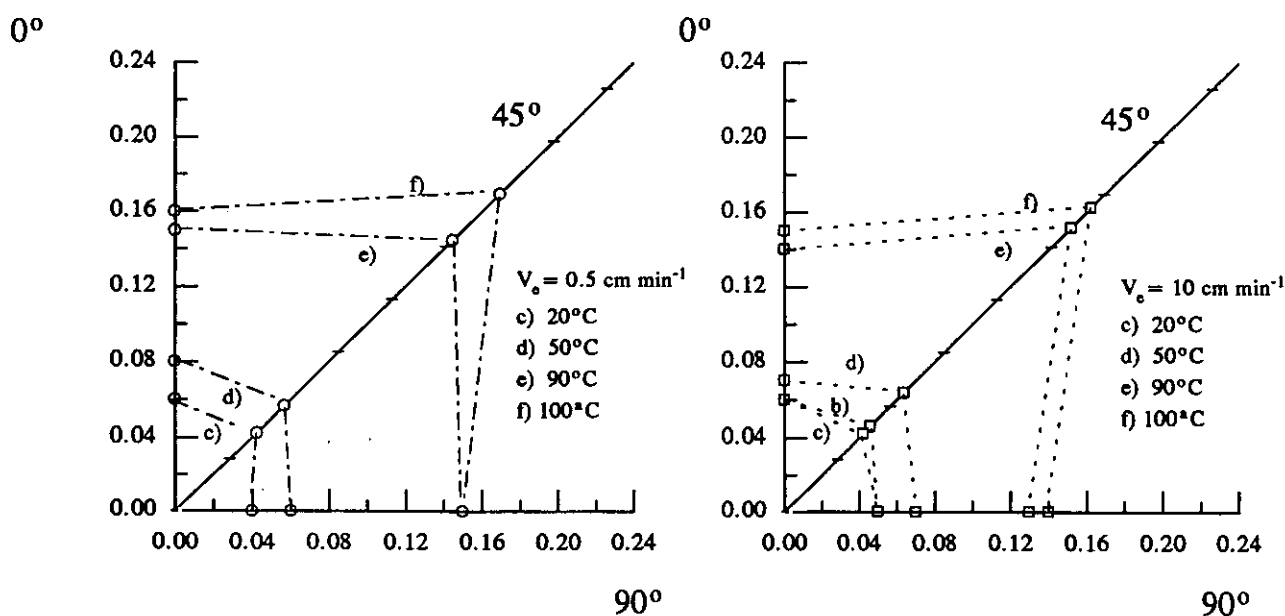


Fig. 4.46 Representación polar de la variación del desfase ($\tan \delta$) en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para VAE-1-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

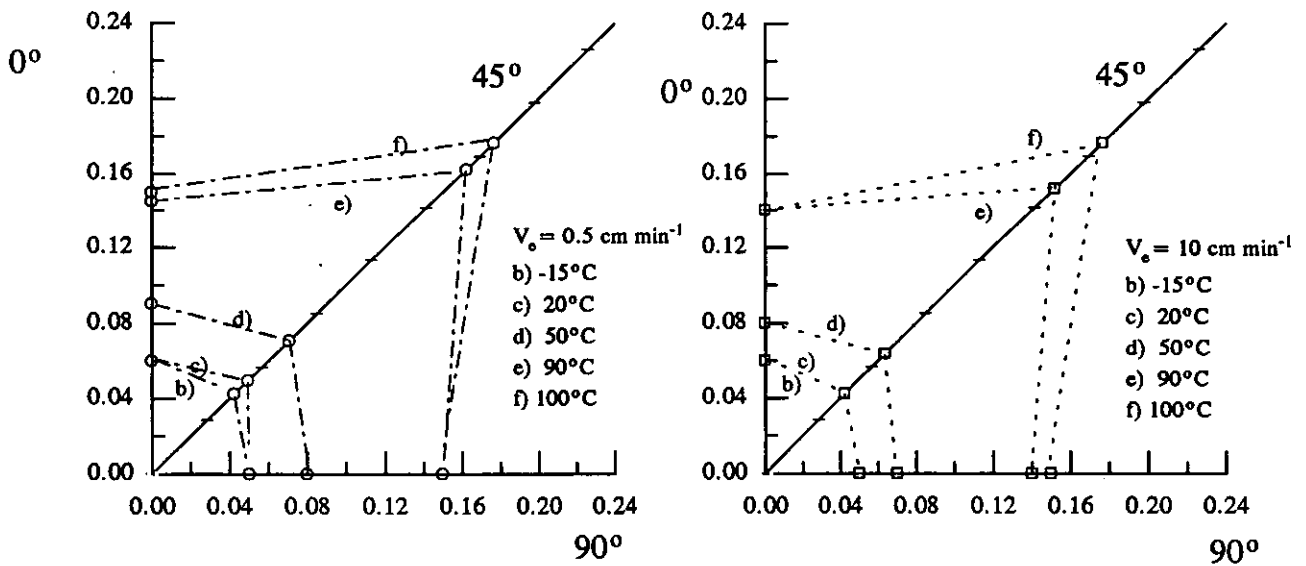


Fig. 4.47 Representación polar de la variación del desfase ($\tan \delta$) en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para VAE-2-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

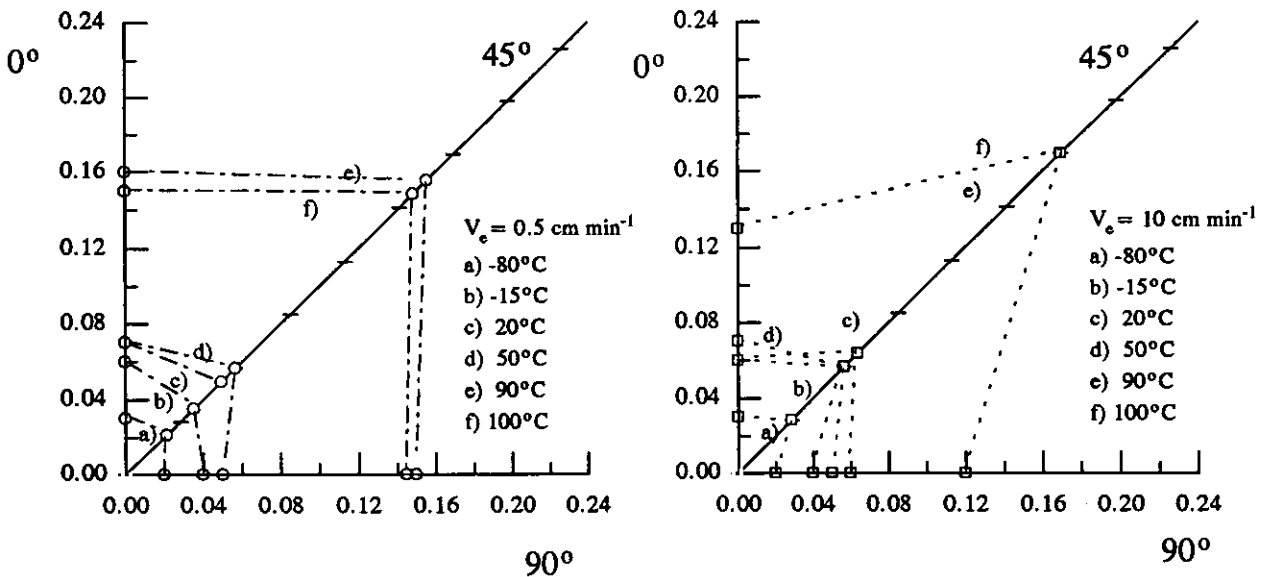


Fig. 4.48 Representación polar de la variación del desfase ($\tan \delta$) en función del ángulo formado entre la dirección de estirado y las de medida, para VAE-3-Q a las temperaturas indicadas, para ambas velocidades de estirado.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- K. Sakaoku, A. Peterlin; *J. Polym. Sci., Part A-2*, **9**, 895 (1971)
- 2.- A. Peterlin; *J. Mater. Sci.* **6**, 490 (1971); *J. Polym. Sci. Part C*, **9**, 61 (1965)
- 3.- H.D. Keith, F.J.Jr. Padden, R.G. Vadimsky; *J. Appl. Phys.* **42**, 4585 (1971)
- 4.- W.O. Statton; *J. Appl. Phys.* **38**, 4149 (1967)
- 5.- R.K. Eby; *J. Appl. Phys.* **35**, 2720 (1964)
- 6.- A. Keller, M.J. Machin; *J. Macromol. Sci. Part B*, **1**, 41 (1967)
- 7.- C.H. Garber, E.S. Clark; *J. Macromol. Sci. Part B*, **4**, 499 (1970)
- 8.- R.G. Quinn, H. Brody; *J. Macromol. Sci. Part B*, **5**, 721 (1971)
- 9.- A. Peterlin; in *"The Strength and Stiffness of Polymers"*, Ch. 3, A.E. Zachariades, R.S. Porter, Eds., Marcel Deker, New York (1983)
- 10.- E.W. Fischer, H. Goddar, G.F. Schmidt; *Makromol. Chem.* **118**, 144 (1968)
- 11.- J.J. Hermans; *"Contribution to the Physics of Cellulose Fibers"*, Elsevier, Amsterdam (1946)
- 12.- L. Holliday, I.M. Ward; in *"Structure and Properties of Oriented Polymers"*, Ch.1, I.M. Ward, Ed. Appl. Sci. Pub. London (1975)
- 13.- W. Kuhn, F. Grün; *Kolloid-Z*, **101**, 248 (1942)
- 14.- R.J. Roe, W.R. Krigbaum; *J. Appl. Phys.* **35**, 2215 (1964)
- 15.- J.H. Nobbs, D.I. Bower; *Polymer*, **19**, 1100 (1978)
- 16.- J.M. Pereña, R.A. Duckett, I.M. Ward; *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1381 (1980)
- 17.- I.M. Ward; *"Mechanical Properties of Solid Polymers"*, 2nd ed., J. Wiley & Sons, Chischester (1990)
- 18.- R. Benavente, J.M. Pereña; *Rev. Plast. Mod.* **357**, 331 (1986)
- 19.- I.M. Ward; *Proc. Phys. Soc.* **80**, 1176 (1962)
- 20.- R.J. Samuels; *"Structured Polymer Properties"*, John Wiley, New York (1974)
- 21.- F. Rietsch, R.A. Duckett, I.M. Ward; *Polymer*, **20**, 1133 (1979)
- 22.- H.M. Morgan; *Textile Res. J.* **32**, 866 (1962)
- 23.- Ch. Sawatari, Y. Yamamoto, N. Yanagide, M. Matsuo; *Polymer*, **34**, 956 (1993)
- 24.- R. Benavente, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1985)
- 25.- J.C. Seferis; in *Polymer Handbook*, 3ª Ed. J. Bandrup, E. Immergut, Eds. J. Wiley and Sons, New York (1989)
- 26.- R.P. Wool; *Polym. Eng. Sci.* **20**, 807 (1980)

- 27.- S.S. Sikka, H.H. Kausch; *Coll. Polym. Sci.* **257**, 1060 (1979)
- 28.- H. Ishida, S.T. Wellinghoff, E. Baer, J.L. Koenig; *Macromolecules*, **13**, 826 (1980)
- 29.- S.T. Wellinghoff, H. Ishida, J.L. Koenig, E. Baer; *Macromolecules*, **13**, 834 (1980)
- 30.- J.L. Koenig; *Adv. Polym. Sci.* **54**, 87 (1984)
- 31.- M.K. Antoon, J.L. Koenig; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 549 (1981)
- 32.- B. Jasse, J.L. Koenig; *Polymer*, **22**, 1040 (1981)
- 33.- L. D'Esposito, J.L. Koenig; *Polym. Sci. Eng.* **19**, 162 (1979)
- 34.- B. Jasse, J.L. Koenig; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **17**, 799 (1979)
- 35.- K. Krishnan; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **32**, 549 (1978)
- 36.- A. Garton, D.J. Carlsson, L.L. Holmes, D.M. Wiles ; *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1505 (1980)
- 37.- S.W. Cornell, D.E. Witenhafer, J.L. Koenig; *J. Polym. Sci. Part A-2*, **5**, 301 (1967)
- 38.- C.S.P. Sung; *Macromolecules*, **14**, 591 (1981)
- 39.- R. Zbinden, "*Infrared Spectroscopy of High Polymers*", Academic Press, New York, (1964)
- 40.- H.W. Siesler, K. Holland-Moritz; "*Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*", Marcel Dekker, New York (1980)
- 41.- R. Trilla, J.M. Pereña; *Rev. Plast. Mod.* **361**, 78 (1986)
- 42.- B.E. Read, I.M. Ward, in "*Structure and Properties of Oriented Polymers*", Ch. 4, I.M. Ward, Ed. Appl. Sci. Pub. London (1975)
- 43.- B.E. Read, R.S. Stein; *Macromolecules*, **1**, 116 (1968)
- 44.- R.D.B. Fraser; *J. Chem. Phys.* **29**, 1428 (1953)
- 45.- B. Jasse, J.L. Koenig; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C17**, 61 (1979)
- 46.- E.M. Bradbury, A. Elliot, R.D.B. Fraser; *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1117 (1960)
- 47.- R.D.B. Fraser; *J. Chem. Phys.* **29**, 1428 (1958)
- 48.- R.J. Samuels; *J. Polymer Sci.* **A3**, 1731 (1965)
- 49.- J.M. Pastor, B. Martin, J.A. De Saja, J.M. Pereña; *J. Mol. Structure*, **143**, 179 (1980)
- 50.- A.S. Dunn in "*Polyvinyl Alcohol Developments*", Ch. 10, C.A. Finch Ed., John Wiley & Sons, London (1992)
- 51.- W. Glenz, A. Peterlin; *J. Polym. Sci. Part. A-2*, **9**, 1191 (1971)

- 52.- D. Lefevre, B. Jasse, L. Monnerie, *Polymer*, **25**, 318 (1984)
- 53.- T.F. Cooney, L. Wang, S.K. Sharma, R.W. Gauldie, A.J. Montana; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **32**, 1163 (1994)
- 54.- I. Sakurada, T. Ito, K. Nakamae; *J. Polym. Sci.* **C15**, 75 (1966)
- 55.- W.J. Dulmage, L.E. Contois; *J. Polym. Sci.* **28**, 275 (1958)
- 56.- I.M. Ward, in "*Developments in Oriented Polymers-I*", Ch. 5, I.M. Ward, Ed. Appl. Sci. Pub. London (1982)
- 57.- J. Clements, R. Jakeways, I.M. Ward; *Polymer*, **19**, 639 (1978)
- 58.- K. Nakamae, M. Kameyama, T. Matsumoto; *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 572 (1979)
- 59.- C.W. Bunn; *Nature*, **161**, 929 (1948)
- 60.- T. Nishino, T. Kiyofumi, K. Nakamae; *Polymer*, **36**, 959 (1995)
- 61.- A. Odajima, M. Maeda; *J. Polymer Sci. C*, **15**, 55 (1966)
- 62.- K. Tashiro, M. Kobayashi, H. Tadokoro; *Macromolecules*, **11**, 914 (1978)
- 63.- W.J. Lyons; *J. Appl. Phys.* **29**, 1429 (1958)
- 64.- L.R.G. Treloar; *Polymer*, **1**, 95, 279, 290 (1960)
- 65.- M.A. Jaswan, P.P. Gillis, R.E. Mark; *Proc. Roy. Soc. A*, **306**, 389 (1968)
- 66.- A. Peterlin, in "*Ultra-High Modulus Polymers*", Ch. 10 A. Ciferri and I.M. Ward, Eds. Applied Science Publishers, London (1979)
- 67.- E.W. Fischer, H. Goddar, W. Peiszcsek, *J. Polym. Sci.* **C32**, 149 (1971)
- 68.- A.G. Gibson, G.R. Davies, I.M. Ward; *Polymer*, **19**, 683 (1978)
- 69.- S.W. Allison, I.M. Ward; *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 1151 (1967)
- 70.- V.B. Gupta, I.M. Ward; *J. Macromol. Sci. B*, **1**, 373 (1967)
- 71.- P.R. Goggin, W.N. Reynolds; *Phil. Mag.* **16**, 317 (1967)
- 72.- M.G. Northolt, J.J. Van Aartsen; *J. Polymer Sci. C*, **58**, 283 (1978)
- 73.- W.H. Charch, W.W. Moseley; *Text. Res. J.* **29**, 525 (1959)
- 74.- W.W. Moseley; *J. Appl. Polymer Sci.* **3**, 266 (1960)
- 75.- M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama; *J. Polymer Sci. C*, **15**, 263 (1966)
- 76.- A. Peterlin, in "*Structure and Properties of Oriented Polymers*", Ch. 2, I.M. Ward Ed. Applied Science Publishers, London (1975)
- 77.- V.B. Gupta, I.M. Ward; *J. Macromol. Sci. B*, **2**, 89 (1968)
- 78.- Z.H. Stachurski, I.M. Ward; *J. Polymer Sci. A2*, **6**, 1817 (1968)

- 79.- A.J. Owen, I.M. Ward; *J. Mater. Sci.* **6**, 485 (1971)
- 80.- P.J. Barham, R.G.C. Arridge, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, **15**, 1177 (1977)
- 81.- Z.H. Stachurski, I.M. Ward; *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 1083 (1968)
- 82.- Z.H. Stachurski, I.M. Ward; *J. Macromol. Sci. B*, **3**, 445 (1969)
- 83.- A.J. Owen, I.M. Ward; *J. Macromol. Sci. Phys.* **B7**, 417 (1973)
- 84.- G.R. Davies, I.M. Ward; *J. Polym. Sci. A2*, **10**, 1153 (1972)
- 85.- R. Benavente, J.M. Pereña; *Makromol. Chem.* **189**, 1207 (1988)
- 86.- R.A.H. Hikmet, D.J. Broer; *Polymer*, **32**, 1627 (1991)
- 87.- G.R. Davies, A.J. Owen, I.M. Ward, V.B. Gupta; *J. Macromol. Sci. Phys. B*, **6**, 215 (1972)
- 88.- I.L. Hay, A. Keller; *J. Mater. Sci.* **2**, 538 (1967)
- 89.- N.G. McCrum, E.L. Morris; *Proc. Roy. Soc. A*, **292**, 506 (1966)
- 90.- J.D. Hoffman, G. Williams, E.A. Passaglia; *J. Polym. Sci. C*, **14**, 173 (1966)
- 91.- R. Popli, M. Glotin, L. Mandelkern, R.S. Benson; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **22**, 407 (1984)
- 92.- J. Seferis, R.L. Mc Cullough, R.J. Samuels; *J. Appl. Polym. Symp.* **27**, 205 (1975)

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1. Los copolímeros de alcohol vinílico y etileno (VAE), primeramente estudiados hace varias décadas, han alcanzado en los últimos años una importancia considerable en el campo del embalaje de alimentos y fármacos y como biomateriales. Estas nuevas aplicaciones hacen necesaria una puesta al día del estudio de sus propiedades mecánicas y de la anisotropía producida por los procesos de orientación, ya que un conocimiento actualizado de ambos temas es imprescindible para el avance fundamentado de las nuevas aplicaciones de estos copolímeros VAE.

2. Los copolímeros VAE exhiben polimorfismo, dependiendo de la composición y de la historia térmica aplicada. Los dos copolímeros con mayor contenido en alcohol vinílico, cuando se obtienen por enfriamiento lento desde el fundido, cristalizan en el sistema monoclinico, como el poli(alcohol vinílico). En cambio, si se enfrían rápidamente desde el estado fundido cristalizan en el sistema pseudohexagonal, tal y como lo hace el copolímero con mayor contenido en etileno para ambos tratamientos térmicos.

3. La temperatura de fusión (T_m) de estos copolímeros VAE aumenta con el contenido en alcohol vinílico, aproximándose a la T_m del poli(alcohol vinílico). En cambio, los valores de la entalpía de fusión no siguen la misma tendencia. Este comportamiento se explica por las diferencias en la heterogeneidad inherente de estos copolímeros, que se observa en las curvas de fusión.

4. La deformación uniaxial de los copolímeros VAE tiene lugar a través de cuello, siendo la formación de éste más acusada a las menores temperaturas de estirado. Los procesos de estirado a 80°C (temperatura superior a la T_g) manifiestan una reducción significativa de todos los parámetros mecánicos analizados para los diferentes copolímeros.

5. El módulo de Young y el esfuerzo en el punto de fluencia experimentan una disminución característica al aumentar la velocidad de estirado a partir de un valor crítico (entre 2 y 5 cm min⁻¹). Por debajo de dicha velocidad el comportamiento es el habitual. Esta inversión del valor de los módulos depende de la composición del copolímero, manifestándose para los que tienen mayor contenido de alcohol vinílico a las tres temperaturas de estirado estudiadas, mientras que para el que posee el menor contenido en

dicho comonomero la inversión aparece únicamente a temperaturas inferiores a la T_g .

6. Todos los copolímeros VAE presentan dos relajaciones mecanodinámicas, α y β , y el copolímero con mayor contenido en etileno manifiesta una débil relajación γ como consecuencia del movimiento de los grupos metilénicos. La relajación β se asigna a movimientos en la región interfacial y su intensidad disminuye al aumentar el contenido en alcohol vinílico. La relajación α , considerada la transición vítrea de los copolímeros, se desplaza a temperaturas más elevadas y su intensidad disminuye al aumentar el porcentaje de alcohol vinílico.

7. La presencia de pequeñas cantidades de agua modifica las propiedades mecánicas de los copolímeros VAE: disminuye el módulo y el esfuerzo en el punto de fluencia y aumenta el alargamiento a rotura. La eliminación del agua a vacío (a 80°C) se refleja en la aparición de una relajación, α' , debida a movimientos en la fase cristalina perfeccionada por el proceso de templado y secado. Esta relajación α' también se observa en las muestras estiradas a las dos temperaturas estudiadas.

8. Los resultados de anisotropía óptica indican que los copolímeros VAE se ajustan al esquema teórico de orientación pseudo-afín, aumentando significativamente su birrefringencia incluso en los primeros estadios del proceso de estirado. Los valores de birrefringencia máxima son bastante parecidos para los tres copolímeros, si bien varían en orden inverso al contenido en alcohol vinílico.

9. Las relaciones dicróicas, obtenidas mediante FTIR, no varían significativamente con la composición de los copolímeros. Las mayores diferencias se encuentran en el copolímero con mayor contenido en etileno, que presenta un dicroísmo paralelo superior al de los otros dos. La combinación de los resultados de anisotropía óptica y de dicroísmo infrarrojo ha posibilitado el cálculo del ángulo formado entre el momento de transición y el eje de la cadena, para dos bandas de absorción del espectro infrarrojo de los copolímeros.

10. En los estudios de anisotropía mecánica las relajaciones α y α' exhiben valores de $\tan \delta$ mayores en la dirección de 45° respecto a la de estirado, para las dos velocidades

analizadas. Estas relajaciones se pueden considerar, por tanto, relajaciones de "cizalla-c". El efecto de la composición es más acusado en el copolímero con mayor contenido en etileno.

11. Los copolímeros VAE se obtienen mediante la hidrólisis de los correspondientes de acetato de vinilo y etileno. Como consecuencia de hidrólisis incompletas suelen quedar en estos copolímeros grupos acetato residuales que modifican sus propiedades. En el estudio que hemos realizado a copolímeros con restos de grupos acetato se ha encontrado que disminuyen los valores de los parámetros mecánicos, de la entalpía de fusión y de la birrefringencia máxima.