

TI 1999/19



Dinámica molecular y desarrollo microestructural en  
vidrios poliméricos:  
Cristalización en tiempo real.

---

*Aurora Nogales Ruiz*

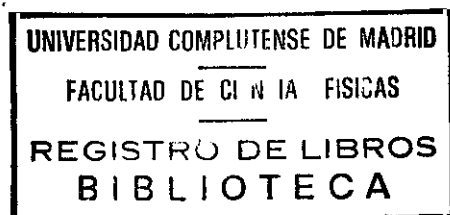
Directores:

*Tiberio Ezquerro Sanz*

*Francisco José Baltá Calleja*

Instituto de Estructura de la Materia.  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

---



N.º REGISTRO 27.491

Memoria presentada para optar al  
Grado de Doctor en Ciencias Físicas  
por la Universidad Complutense de  
Madrid, 1999.

*A Tomás,  
a mis padres,  
mis hermanas  
y  
mis abuelos.*

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer en primer lugar, al Dr. Tiberio Ezquerra Sanz y al Profesor Francisco José Baltá Calleja, del Instituto de Estructura de la Materia (C.S.I.C.) directores de esta tesis doctoral, la oportunidad de trabajar con ellos, tanto en su laboratorio como en los frecuentes viajes a las instalaciones de radiación sincrotrón HASYLAB en Hamburgo y, sobre todo, la ayuda y el apoyo prestados para la elaboración de esta tesis doctoral.

Quiero agradecer al Dr. J. Llopis de la Universidad Complutense de Madrid el haber aceptado ser ponente de esta tesis doctoral.

Del mismo modo quiero hacer constar mi gratitud al Profesor Francisco Batallán del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (C.S.I.C.) y al Profesor Enrique López Cabarcos del departamento de Química Física II de la Universidad Complutense por las intensivas jornadas dedicadas al análisis de la dispersión incoherente de neutrones.

También quiero expresar mi gratitud al Dr. Benjamin S. Hsiao y al Dr. Bryan B. Sauer por su hospitalidad, colaboración y dedicación durante mi estancia en los laboratorios de Dupont de Nemours, en Delaware, USA.

Por supuesto, además de los miembros mencionados arriba, quiero recordar al resto de miembros del departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia, por sus consejos y ayuda prestados: Fernando, Daniel, Esperanza, José Carlos, Araceli, Ana, Mari Cruz, Igors...

También agradezco a mis padres haberme animado desde el principio y a mis hermanas haber soportado mis recientes y frecuentes cambios de humor.

Por último, quiero mencionar aquí a todos mis amigos de Físicas. Ellos son uno de los resultados más importantes de cinco años en la facultad: Tomás, Nekane, Belén, Luis, Oski, Quique, Sonia, Vadillo, Jesús, Quiquito...

# Indice.

## Capítulo I 7

### Introducción.

- I.1. Estructura molecular y supramolecular en materiales poliméricos. 7
- I.2. Dinámica molecular de materiales poliméricos. 16
- I.3. Objetivos. 24

## Capítulo II 25

### Parte experimental.

- II.1. Materiales investigados. 25
  - II.1.1. Copolímeros de poli(hidroxibutirato) (PHB) y poli(hidroxicvalerato) (PHV). 27
  - II.1.2. Poli(etileno-2,6-naftaleno dicarboxilato) PEN. 28
  - II.1.3. Poli(aril éter éter cetona) PEEK. 28
- II.2. Preparación de las muestras. 30
  - II.2.1. Películas de copolímeros de P(HB)-co-P(HV) para experimentos de espectroscopía dieléctrica. 30
  - II.2.2. Películas amorfas de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) para los experimentos dieléctricos isotérmicos. 30
  - II.2.3. Preparación de muestras amorfas de copolímeros de P(HB)-co-P(HV) para los experimentos de dispersión de rayos X. 31
  - II.2.4. Muestras de PEN amorfas obtenidas mediante moldeo. 31
  - II.2.5. Muestras de PEEK amorfas obtenidas mediante moldeo. 31
- II.3. Técnicas experimentales. 33
  - II.3.1. Espectroscopía dieléctrica. 33
    - II.3.1.i. Rango de frecuencias de  $10^{-1}$ Hz hasta  $10^6$ Hz: analizadores de impedancia. 34
    - II.3.1.ii Rango de frecuencias de  $10^6$ Hz hasta  $10^9$ Hz: reflectometría. 37
  - II.3.2. Dispersión de rayos X. 39
  - II.3.3 Dispersión de neutrones. 43
  - II.3.4. Calorimetría diferencial de barrido. 46

**Resultados y discusión.**

<b>III.1. Evolución de la microestructura en materiales poliméricos con diferente grado de rigidez molecular.</b>	<b>49</b>
<b>III.1.1. Experimentos de dispersión de rayos X a ángulos altos (WAXS).</b>	<b>49</b>
III.1.1.i. Copolímeros P(HB)-co-P(HV).	49
III.1.1.i.a. Microestructura de muestras obtenidas por 'solution cast'	49
III.1.1.i.b. Cristalización isotérmica de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) estudiada por WAXS.	51
III.1.1.ii. Evolución de la microestructura en PEN durante un proceso de cristalización isotérmica estudiada mediante WAXS.	56
III.1.1.iii. Evolución de la microestructura del PEEK durante un proceso de cristalización isotérmica estudiada mediante WAXS.	59
<b>III.1.2. Experimentos de dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS).</b>	<b>61</b>
III.1.2.i. Variaciones en la microestructura de PEN durante procesos de cristalización isotérmica estudiados mediante SAXS.	63
III.1.2.ii. Variaciones en la microestructura de PEEK durante procesos de cristalización isotérmica estudiados mediante SAXS.	68
<b>III.1.3. Discusión.</b>	<b>72</b>
III.1.3.i. Primeros estadios de cristalización.	72
III.1.3.ii. Cristalización primaria.	74
III.1.3.iii. Cristalización secundaria.	81
<b>III.2. Relajaciones dieléctricas.</b>	<b>86</b>
<b>III.2.1. Relajaciones dieléctricas en copolímeros de P(HB)-co-P(HV).</b>	<b>86</b>
<b>III.2.2. Relajaciones dieléctricas en PEN amorfo y semicristalino.</b>	<b>90</b>
<b>III.2.3. Movimientos moleculares en PEEK estudiados mediante espectroscopía dieléctrica.</b>	<b>96</b>
<b>III.2.4. Tratamiento fenomenológico de las curvas de relajación.</b>	<b>101</b>
III.2.4.i. Copolímeros de P(HB)-co-P(HV).	101
III.2.4.ii. PEN.	102
III.2.4.iii. PEEK.	106
<b>III.2.5. Discusión.</b>	<b>108</b>
III.2.5.i. Relajación $\beta$ y relajación $\beta^*$ .	108
III.2.5.ii. Relajación $\alpha$ .	110

<b>III.3. Evolución de la dinámica durante el tiempo real de un proceso de cristalización.</b>	<b>118</b>
<b>III.3.1. Variación de la relajación dieléctrica <math>\alpha</math> en los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) durante la cristalización</b>	<b>118</b>
<b>III.3.2. Variación de la relajación dieléctrica <math>\alpha</math> de PEN durante un proceso de cristalización.</b>	<b>121</b>
<b>III.3.3. Variación de la relajación dieléctrica <math>\alpha</math> de PEEK durante un proceso isotérmico de cristalización.</b>	<b>124</b>
<b>III.3.4. Tratamiento fenomenológico de las curvas de relajación.</b>	<b>126</b>
<b>III.3.5. Discusión.</b>	<b>131</b>
III.3.5.i. Distribución del material móvil.	132
III.3.5.ii. Movilidad molecular.	132
III.3.5.iii. Distribución de tiempos de relajación durante el proceso de relajación.	132
<b>III.4. Dinámica restringida en PEEK estudiada mediante dispersión incoherente de neutrones.</b>	<b>135</b>
<b>III.4.1. Aspectos teóricos.</b>	<b>136</b>
<b>III.4.2. Dispersión elástica incoherente de neutrones en PEEK.</b>	<b>138</b>
<b>III.4.3. Dispersión cuasielástica incoherente de neutrones en PEEK.</b>	<b>142</b>
<b>III.4.4. Discusión.</b>	<b>144</b>
III.4.4.i. Difusión por saltos en un volumen restringido.	144
III.4.4.ii. Origen molecular del ensanchamiento cuasielástico.	151
<b>Capítulo IV</b>	<b>155</b>
<b>Discusión general.</b>	
<b>IV.1. Correlación entre parámetros estructurales y dinámicos.</b>	<b>155</b>
IV.1.1. Correlación entre la fracción de material móvil y la microestructura.	155
IV.1.2. Disminución de la movilidad debido al proceso de cristalización.	161
IV.1.3. La dinámica segmental como causa de la cristalización.	164
<b>IV.2. Longitud de correlación en la transición vítrea del PEEK</b>	<b>167</b>
<b>Conclusiones</b>	<b>169</b>

<b>Apéndice</b> _____	<b>171</b>
<b>A.1. Espectroscopía dieléctrica: Aspectos teóricos.</b>	<b>171</b>
<b>A.2. La relajación dieléctrica.</b>	<b>176</b>
<b>A.2.1. Teoría de Debye.</b>	<b>176</b>
<b>A.2.2. Ecuación de Havriliak-Negami.</b>	<b>179</b>
<b>Bibliografía.</b> _____	<b>183</b>

# Capítulo I

## Introducción.

Un material polimérico está formado por cadenas moleculares de gran longitud ( $10^3$ - $10^5$ Å). Éstas están constituidas por la repetición de unidades monoméricas unidas entre sí mediante enlaces covalentes. La interacción entre cadenas se produce a través de fuerzas de Van der Waals y, en algunos casos, puentes de hidrógeno o grupos polares. Sin embargo este tipo de interacciones intermoleculares son siempre unos dos órdenes de magnitud menores que las interacciones intramoleculares.<sup>1</sup>

### I.1. Estructura molecular y supramolecular en materiales poliméricos.

Muchos materiales poliméricos son capaces de cristalizar. Sin embargo, este proceso nunca es completo. Los polímeros semicristalinos, por tanto, representan el grupo más común de macromoléculas parcialmente ordenadas. El proceso de cristalización es bastante complicado. Hay que tener en cuenta las enormes longitudes de las cadenas poliméricas ( $10^4$ - $10^5$ Å). A menudo, las irregularidades de la cadena impiden la formación de una red cristalina tridimensional. Un fundido polimérico es como una maraña de cadenas entrelazadas (modelo de 'espaguetis'). Partiendo de esta situación es imposible llegar a la configuración termodinámicamente más estable, correspondiente al estado cristalino puro, simplemente por razones cinéticas. Esto conllevaría un tiempo infinito y, además, ambos estados (amorfo y puramente ordenado) están energéticamente separados por una barrera de activación entrópica enorme. Lo que



ocurre en un caso real, por tanto, es que un polímero a temperaturas situadas en la ventana definida por  $T_m - T_g$ , siendo  $T_m$  su temperatura de fusión y  $T_g$  la temperatura de transición vítrea, es capaz de producir estructuras que son parcialmente cristalinas. Las características de los polímeros semicristalinos varían según la escala de longitudes estudiada.<sup>(2,3)</sup> Comenzamos señalando qué sucede en la escala de grandes longitudes, en el rango de los milímetros. Un esquema de lo que observaríamos mediante un microscopio óptico, viene representado en la figura I-1. Se observan objetos esféricos, denominados 'esferulitas', que inicialmente aparecen en determinados puntos del campo de visión y van creciendo durante el proceso de cristalización. Una inspección más detallada, nos indica que estas unidades crecen con el tiempo de cristalización de manera constante hasta el momento en el que chocan unas con otras. El tamaño final de esferulita depende del número de núcleos iniciales y puede variar desde algunas micras, hasta varios centímetros. La orientación de las cadenas en los cristales es tal, que éstas se sitúan perpendiculares al radio de la esferulita. Mediante microscopía óptica no es posible resolver la estructura cristal-amorfo. Para ello son necesarios técnicas de mayor resolución, por ejemplo, de microscopía electrónica de barrido. Mediante esta técnica es posible observar la presencia de paquetes de laminillas (ver esquema en la figura I-1, abajo, izquierda) formados por regiones amorfas y cristalinas intercaladas. El primer parámetro que sirve para describir la estructura de un sólido polimérico parcialmente cristalino es el grado de cristalización que ha alcanzado o, de manera abreviada, la cristalinidad. Existen dos modos de definirla: bien sea, como la fracción de material cristalino en peso  $X_c$  o la fracción en volumen  $\phi_c$ . La elección entre una y otra depende del método de determinación. Ambas magnitudes están relacionadas por la expresión:

$$X_c = \phi_c \frac{\rho_c}{\rho} \quad \text{Ec. I-i}$$

En la expresión anterior,  $\rho_c$  es la densidad de una muestra ideal completamente cristalina y  $\rho$  es la densidad de la muestra.

Como hemos señalado arriba, los materiales poliméricos no siempre son capaces de cristalizar y nunca lo hacen completamente. Muchos materiales poliméricos no cristalizan durante un enfriamiento desde el fundido. En el estado fundido los materiales poliméricos son líquidos. Sin embargo, cuando se enfrían por debajo de su temperatura de transición vítrea son capaces de formar una estructura desordenada de muy baja movilidad (vidrio).

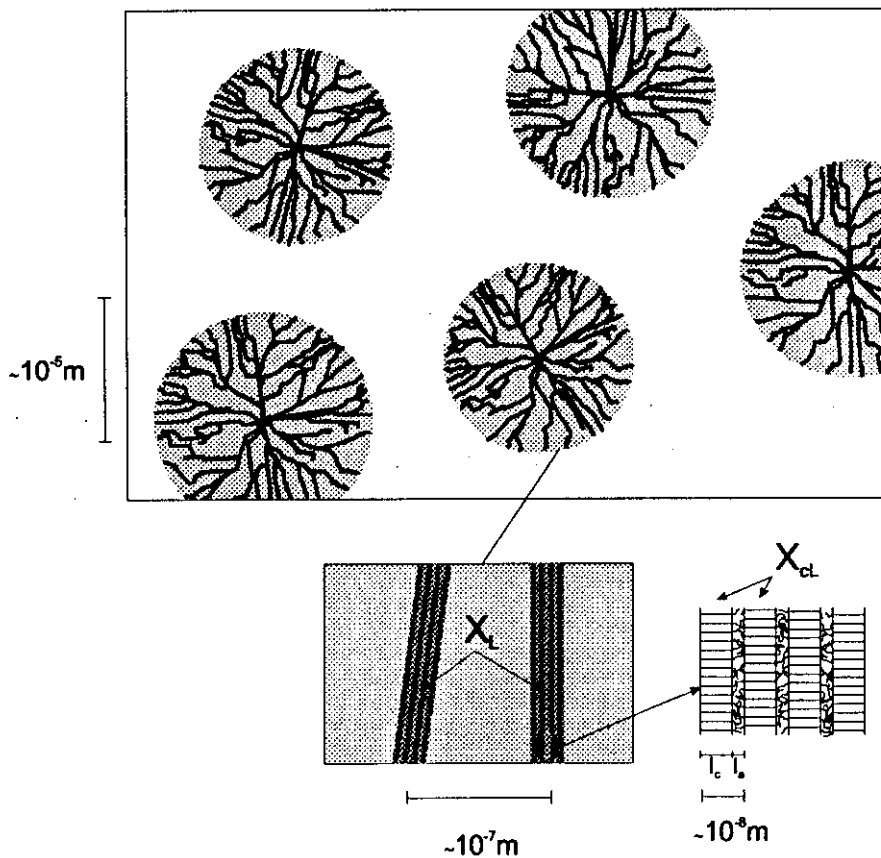
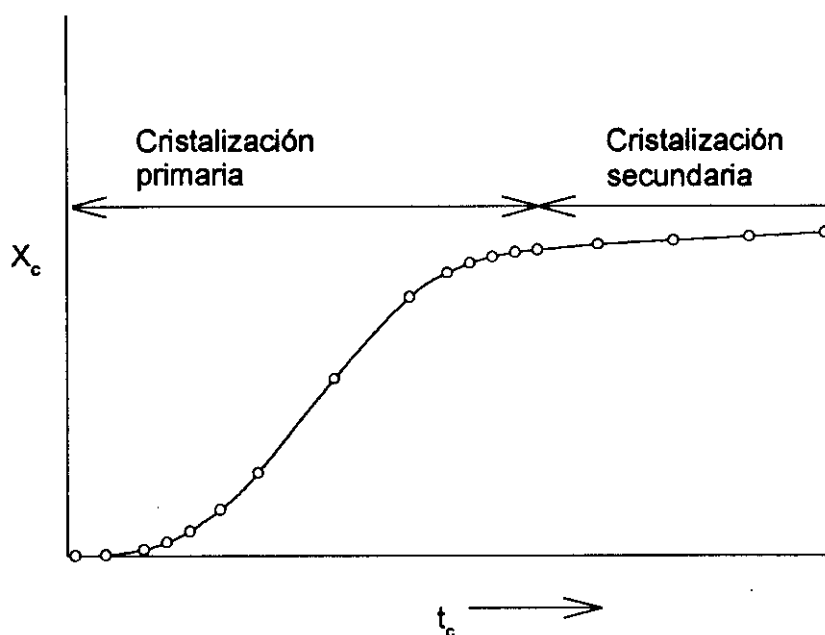


Figura I-1: Esquema de la estructura semicristalina de un material polimérico para distintos grados típicos de aumento: esferulitas, (arriba), paquetes de laminillas, (abajo, izquierda) y laminillas (abajo, derecha).

Durante un proceso de cristalización isotérmica en polímeros, la cristalinidad,  $X_c$ , experimenta un rápido incremento sigmoideal seguido por un crecimiento más lento (figura I-2). La parte rápida del proceso es conocida como

cristalización primaria, mientras que el régimen más lento es denominado cristalización secundaria. El final de un régimen y el comienzo del otro, está normalmente relacionado con el instante en el cual, unas esferulitas chocan con otras y tienden a llenar completamente la muestra.<sup>4</sup>



*Figura 1-2:* Crecimiento típico de la cristalinidad con el tiempo de cristalización durante un proceso de cristalización isotérmica en un material polimérico.

En ese momento, dado que el sistema ya está cubierto de esferulitas, la cristalización continúa exclusivamente en el interior de éstas. Para determinar cuál es el mecanismo por el que se produce esta cristalización secundaria es necesario el estudio de lo que sucede en una escala de longitud menor. Esto es posible gracias a la técnica de dispersión de rayos X a ángulos bajos ('Small Angle X-Ray Scattering', SAXS).

Los materiales poliméricos semicristalinos presentan una densidad electrónica heterogénea en longitudes de escala grandes comparadas con la longitud de onda de los rayos X. La longitud de correlación de estas heterogeneidades, que aparecen como consecuencia de la alternancia entre zonas cristalinas y amorfas, es del orden de 50-1000Å. Para el estudio de dicha

periodicidad en la densidad electrónica, la técnica de dispersión de rayos X a ángulos bajos es muy poderosa. Esta técnica está basada en los mismos principios que la dispersión de rayos X a ángulos grandes, pero ofrece información sobre la estructura supramolecular de los materiales poliméricos.

La técnica de SAXS puede ser utilizada en un polímero semicristalino para calcular parámetros morfológicos entre los que se incluyen: el espesor de las laminillas, distancia promedio entre laminillas y cristalinidad lineal. Como se ha señalado anteriormente, estos parámetros están relacionados con variaciones en la estructura periódica de la densidad electrónica en el rango de 10-600Å. En general la intensidad de la radiación dispersada está relacionada con la estructura de la densidad electrónica como:<sup>5</sup>

$$\hat{I} = F_q \cdot F_q^*$$

$$F_q = \mathfrak{F}(\rho_r) = \int_V \rho_r \cdot e^{iq\vec{r}} d\vec{r} \quad \text{Ec. I-ii}$$

En la ecuación anterior,  $\hat{I}$  es la intensidad integral dispersada para el vector de dispersión  $q$ , que está definido como  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$ , donde  $2\theta$  es el ángulo de dispersión. El factor de estructura  $F_q$  es la transformada de Fourier de la densidad electrónica  $\rho_r$ . La intensidad dispersada viene dada por el factor de estructura multiplicado por su complejo conjugado. Usando las propiedades de las transformadas de Fourier y de la operación de convolución, la relación entre la intensidad dispersada y la densidad electrónica puede ser expresada como:

$$\gamma_r = \rho * \rho = \int_V \rho_a \rho_{a+r} d\vec{a}$$

$$\hat{I} = \mathfrak{F}(\gamma_r) = \int_V \gamma_r e^{iq\vec{r}} d\vec{r} \quad \text{Ec. I-iii}$$

En la ecuación anterior,  $\gamma_r$  representa la función de correlación<sup>(6,7)</sup> y el asterisco denota la operación de convolución. La transformada de Fourier es una operación directa, que permite, en principio, que  $\gamma_r$  sea calculada directamente a partir de la intensidad observada como la transformada de Fourier inversa:

$$\gamma_{\vec{r}} = \mathfrak{F}^{-1}(\hat{I}) = \int_{\nu} \hat{I} e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{q} \quad \text{Ec. I-iv}$$

Los parámetros estructurales pueden ser extraídos de la forma de la función de correlación.<sup>8</sup> Sin embargo, el cálculo de ésta es complicado por diferentes factores.<sup>(8,9)</sup>

1. La dispersión continua resultante de la presencia de fluctuaciones de densidad en la fase amorfa. Ésta debe ser substraída de la intensidad dispersada medida antes de realizar la transformación de Fourier.
2. La presencia de una transición finita entre las zonas amorfas y cristalinas. La presencia de esta interfase finita debe tenerse en cuenta antes de realizar la transformación de Fourier. Más aún, una estimación del espesor de la interfase es esencial para la extrapolación de los datos de ángulos bajos.

Es importante señalar que la operación de convolución que aparece en la ecuación I-iii no es biunívoca, en el sentido de que a partir de la función de correlación no es posible calcular una única densidad electrónica. Por tanto de la función de correlación es posible extraer la información morfológica que se persigue sólo mediante la comparación con un modelo propuesto para la densidad electrónica.<sup>8</sup>

Tradicionalmente, el modelo estructural más aceptado de un material polimérico semicristalino es un modelo ideal bifásico formado por las fases cristalina y amorfa<sup>(10,11)</sup> con la única modificación de la presencia de una interfase finita entre la fase amorfa y la fase cristalina contigua. Este modelo es apropiado para sistemas poliméricos semicristalinos con un alto grado de cristalinidad.<sup>5</sup> Para sistemas de cristalinidad relativamente baja, otros autores apoyan un modelo de paquetes bifásicos de laminillas<sup>(12-15)</sup> separados por extensas zonas amorfas. Este modelo de paquetes de laminillas finitos difiere del modelo ideal bifásico en la existencia de zonas adicionales amorfas entre los apilamientos de laminillas adyacentes. En estos sistemas, la cristalinidad en los apilamientos de laminillas ( $X_{cL}$ ) es mayor que la cristalinidad total ( $X_c$ ). En el modelo de paquetes finitos de laminillas, cuando hablamos de paquetes de laminillas, nos referimos a un número

finito de laminillas cristalinas (entre 5 y 10), separados entre sí por zonas amorfas.<sup>(12,13,16)</sup> Además, las dimensiones de las zonas amorfas que existen entre distintos paquetes de laminillas, son mucho mayores que las de las zonas amorfas interlaminares (del orden de los 2000Å).

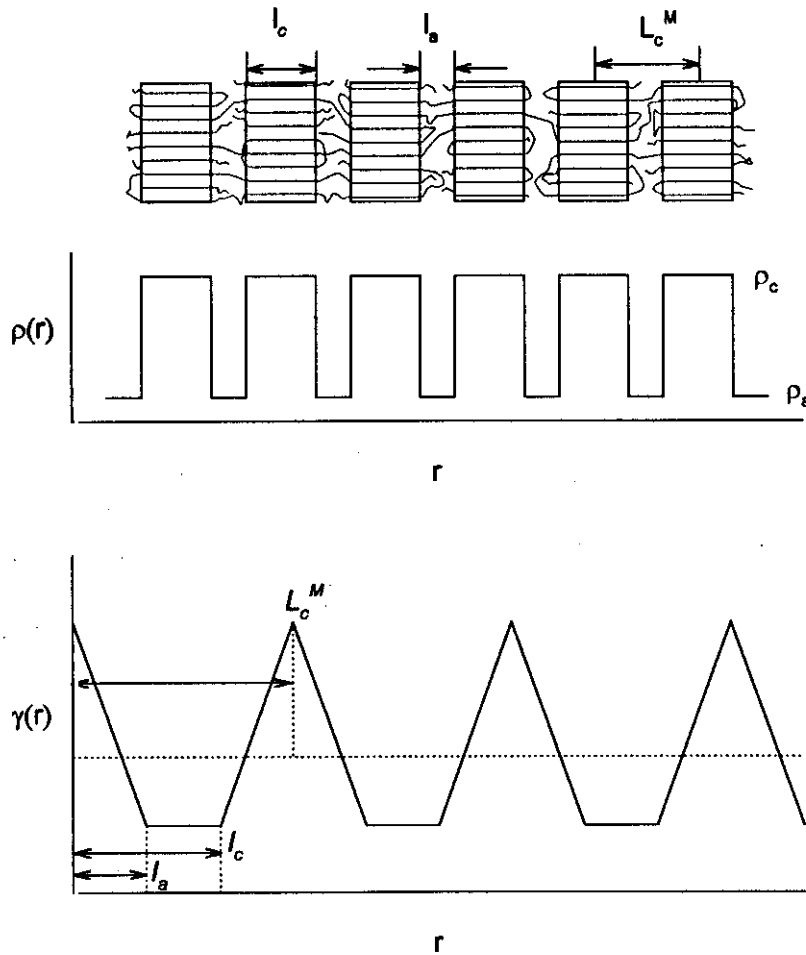
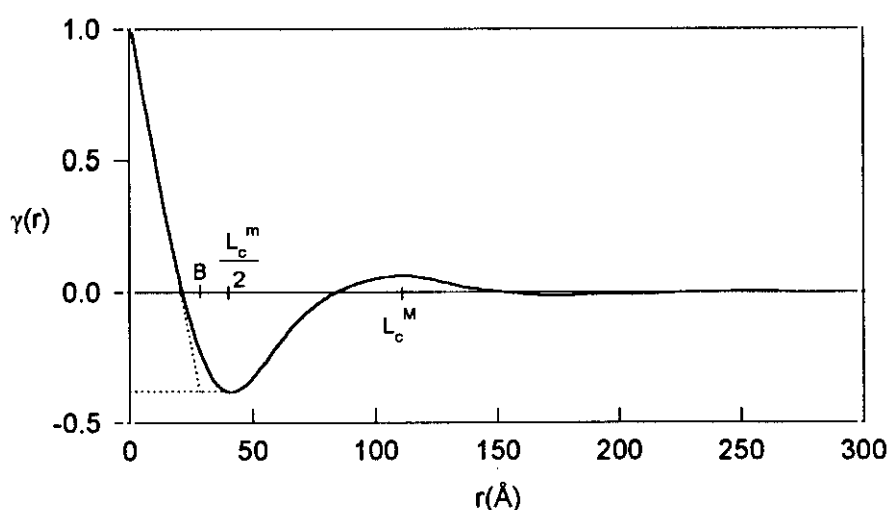


Figura I-3: Representación esquemática de un sistema ideal bifásico (arriba), su densidad electrónica  $\rho$  y su función de correlación  $\gamma$  (abajo)

En la figura I-3 se ha representado la densidad electrónica de un sistema bifásico ideal como un conjunto infinito de laminillas cristalinas (de espesor  $l_c$ ) separadas por unas zonas amorfas interlaminares (de espesor  $l_a$ ) y su correspondiente función de densidad electrónica  $\rho(r)$ . La función de correlación  $\gamma(r)$  obtenida de la aplicación de la ecuación I-iv viene representada en la figura I-

3. Como se observa en esta figura, la función de correlación presenta un máximo en el valor de  $r$  correspondiente al largo espaciado ( $L_c^M$ ).<sup>17</sup> En la función de correlación de un sistema real, el valor  $L_c^M$ , representa la distancia más probable entre los centros de gravedad de dos capas adyacentes de la fase con espesor mayor. Además, la función de correlación de un sistema ideal, (figura I-3) presenta un valle, en el cual adquiere un valor mínimo. Este valle se extiende desde el valor de  $r$  igual al espesor de la laminilla de la fase más estrecha ( $l_o$ ), hasta el valor de  $r$  igual al espesor de la laminilla de la fase más ancha ( $l_c$ ). En un sistema real, la función de correlación no presenta este valle, sino que simplemente se convierte en un mínimo. Este mínimo se interpreta como el valor más probable de la distancia entre el centro de gravedad de una fase y la fase contigua.<sup>18</sup> Denotaremos este valor como  $L_c^m/2$ . Si las laminillas forman una estructura de periodicidad ideal, el doble del valor en el que aparece este mínimo en la función de correlación ( $L_c^m$ ), nos da también el largo espaciado y coincide con el obtenido a partir del máximo de la función de correlación. Sin embargo, en un sistema real ambos valores difieren. Los espesores de la laminilla cristalina y de la zona amorfa interlaminar pueden ser obtenidos mediante diferentes métodos.



*Figura I-4:* Función de correlación típica de una muestra semicristalina de PEEK. De ella se obtiene el valor del largo espaciado según el primer mínimo ( $L_c^m$ ) y el valor del largo espaciado según el primer máximo ( $L_c^M$ ). De la altura del mínimo se puede obtener el valor del espesor de la fase más ancha.

En este trabajo de tesis doctoral, se utilizó:<sup>19</sup>

$$x_c \cdot x_a = \frac{B}{L_c^M} \quad \text{Ec. I-v}$$

donde  $x_c$  y  $x_a$  son las fracciones lineales de fase amorfa y cristalina en los paquetes de laminillas respectivamente y  $B$  es el valor de la abscisa para la primera vez que la ordenada se hace 0 en la función de correlación (ver figura I-4).

Como se ha señalado anteriormente, en un sistema real, la función de correlación, no tiene la forma presentada en la figura I-3 sino la presentada en la figura I-4. Cuando se incluye en el modelo una interfase cristal-amorfo finita, la función de correlación se suaviza y es difícil determinar los espesores  $l_c$  y  $l_a$ .<sup>19</sup>



## I.2. Dinámica molecular de materiales poliméricos.

Como hemos mencionado anteriormente, los materiales poliméricos que cristalizan, no lo hacen nunca completamente. Por ello, en sistemas poliméricos semicristalinos coexisten dos fases completamente diferentes desde el punto de vista termodinámico: una fase ordenada, con movilidad molecular que podríamos considerar nula y una fase amorfa, en la que las cadenas están enmarañadas y que presenta una dinámica molecular típica del estado amorfo. Dependiendo de la temperatura, esta fase amorfa se encontrará en estado vítreo o en el estado líquido.

Los estados vítreo y líquido de cualquier sustancia, son estructuralmente similares.<sup>20</sup> Según la definición de Angell, mientras que un líquido (fluido) toma la forma de su contenedor, un vidrio (sólido) puede ser él mismo un contenedor.<sup>21</sup>

Para simular el comportamiento cualitativo de sistemas complejos, podemos considerar una colección de  $N$  partículas. La energía de este sistema está determinada por la posición exacta y velocidad de todas las partículas. Para describir dicha energía necesitamos una superficie de  $3N+1$  dimensiones, lo cual no parece muy simple. Sin embargo, podemos realizar una representación en dos dimensiones, que nos ilustre la distinción entre un líquido, un cristal y un vidrio. En el estado de equilibrio, un líquido se mueve en el interior de un mínimo, en una región de energía determinada por su temperatura. Cuando la temperatura aumenta, el sistema va a emplear un cierto tiempo en incrementar su situación energética y tener acceso de este modo a más estados posibles. En esta situación, debe minimizar su energía libre de Helmholtz,  $U = E - TS$ , donde  $E$  es la energía interna y  $S$  es la entropía. Si el número de estados que el sistema puede ocupar es grande,  $S$  será grande. La relación entre ambas está escrita en el epítafio de Boltzmann:  $S = k_B \ln W$  donde  $W$  es el número de estados posibles, que en ésta representación son los mínimos de energía. En el panorama descrito anteriormente, los cristales perfectos ocupan simplemente un mínimo muy profundo y cuando

adquieren la energía suficiente, funden para minimizar su energía, teniendo acceso a todos los mínimos de la superficie de energía. Podríamos decir que un material susceptible de formar un vidrio, es aquel que no encuentra el mínimo profundo correspondiente al estado cristalino y vaga por los miles de mínimos de la superficie energética.<sup>22</sup> Si por casualidad, el sistema queda atrapado en uno de los mínimos más bajos (aunque no tan bajo como el correspondiente al estado cristalino) tenemos un vidrio. Si en este punto se incrementa la temperatura del sistema, éste es capaz de explorar los mínimos de alrededor y de nuevo alcanzar un estado de equilibrio. A este proceso, se le denomina relajación. El término 'transición vítrea' es utilizado generalmente para designar la desaparición de esta relajación cuando un líquido es enfriado. El material se vuelve rígido, aunque mantiene el desorden estructural microscópico. Los polímeros encajan perfectamente en ese esquema ya que es posible obtenerlos en forma de líquido subenfriado, esto es, vidrio. Experimentalmente, la transición vítrea de vidrios formados por moléculas pequeñas y por macromoléculas es bastante similar. Sin embargo, en el caso de moléculas pequeñas, la transición líquido-vidrio implica la congelación cooperativa de movimientos rotacionales y traslacionales de la molécula completa; mientras que en macromoléculas, prácticamente todo el movimiento de largo alcance está basado en rotaciones internas (movimientos conformacionales).<sup>23</sup>

Cuando pasamos de las propiedades de una única cadena a las de volumen hay que tener en cuenta una característica típica de los materiales poliméricos: los entrelazamientos. Las cadenas poliméricas se encuentran muy entrelazadas. Además, las cadenas se componen de monómeros conectados linealmente. Por ello, los movimientos individuales de la cadena se encuentran restringidos y resulta imposible que se pueda mover libremente como un todo, en todas las direcciones.

Al hablar de líquidos poliméricos, nos referimos a una maraña de cadenas en la que pueden existir una inmensidad de estados conformacionales. El equilibrio termodinámico es una situación dinámica donde las cadenas cambian entre estos estados activados térmicamente. Esta dinámica microscópica se manifiesta en

magnitudes macroscópicas como la constante dieléctrica compleja. Los tiempos de relajación observados en ciertos experimentos dieléctricos están relacionados con los tiempos de transición entre un cierto grupo de conformaciones.<sup>1</sup> Los diferentes tipos de transiciones conformacionales que tienen lugar en una cadena cubren una amplia escala temporal. Por ejemplo, las reordenaciones locales que incluyen simplemente un pequeño número de monómeros adyacentes, son por lo general rápidas y el tiempo de relajación es similar a las de los líquidos ordinarios. Por el contrario, en el otro extremo del espectro de tiempos de relajación están los movimientos en los que se ve involucrada la cadena como un todo. Entre los dos extremos del espectro se presentan los movimientos segmentales que tienen lugar a temperaturas por encima de la denominada transición vítrea. Teniendo en cuenta la cantidad de cambios conformacionales con probabilidad no nula, por encima de la transición vítrea, es evidente que estos movimientos segmentales no pueden estar caracterizados por un único tiempo de relajación.

El estudio de la polarización orientacional puede ser una herramienta muy útil para comprender el movimiento de las macromoléculas. Podemos considerar los dipolos presentes en la cadena como marcas que ayudan a seguir el movimiento de la cadena. Consideremos el estado natural cuando no es aplicado ningún campo. En este caso, no existe polarización orientacional ya que las unidades polares se encuentran distribuidas isotrópicamente en la muestra. Cuando se aplica un campo, la distribución orientacional cambia y se convierte en anisotrópica. Alcanzar el nuevo equilibrio después de la súbita aplicación de un campo eléctrico requiere un tiempo finito. El origen de este retardo se encuentra en las fuerzas intermoleculares. Las unidades que portan dipolos no pueden rotar libremente, sino que más bien presentan un movimiento estadístico. Para unidades independientes, este movimiento puede describirse como una difusión rotacional, esto es, una sucesión de movimientos angulares sin correlación. El movimiento difusivo conduce a una reorientación completa en un cierto tiempo, digamos  $\tau$ . De hecho,  $\tau$  es el único parámetro que se requiere para caracterizar completamente el estado de movimiento rotacional en un sistema de unidades independientes.  $\tau$  también

determina el tiempo necesario para alcanzar el nuevo equilibrio fijado por un cambio en el campo eléctrico. La dependencia temporal de una relajación macroscópica es un reflejo de la dinámica microscópica. El estudio de las relajaciones macroscópicas generalmente corresponde al mismo esquema. Una fuerza o campo aplicado da lugar a un desplazamiento. La fuerza aplicada y el desplazamiento resultante están relacionados por una ecuación lineal. A partir de esta idea, es posible obtener la función de respuesta primaria, considerando la aplicación de una perturbación infinitamente corta. En el caso particular de aplicación de un campo eléctrico a un material dieléctrico, sólo después de un tiempo suficientemente largo de aplicación del campo eléctrico la polarización será máxima y se observará el valor máximo de la constante dieléctrica,  $\epsilon_r$ . Por otro lado, si se mide la polarización inmediatamente después de la aplicación del campo, sin que haya transcurrido el tiempo suficiente para que los dipolos se orienten, se observa un valor de la constante dieléctrica pequeño, denominado,  $\epsilon_\infty$ , que es debido simplemente a efectos de deformación. Entre estos dos extremos por tanto, debe existir una dispersión de la constante dieléctrica que nos lleve desde su valor mínimo,  $\epsilon_\infty$ , a su valor máximo,  $\epsilon_r$ .

Para obtener esta dispersión supongamos que aplicamos un campo eléctrico alterno  $\vec{E}$ , de amplitud  $\vec{E}_o$  y frecuencia angular  $\omega$ .

$$\vec{E} = \vec{E}_o \cos \omega t \quad \text{Ec. I-vi}$$

La polarización que producirá este campo será también alterna. Si la frecuencia es suficientemente alta, la orientación de cualquier dipolo irá retrasada con respecto al campo aplicado. Matemáticamente esto puede ser expresado como un retraso en la fase del desplazamiento eléctrico.

$$\vec{D} = \vec{D}_o \cos(\omega t - \delta) \quad \text{Ec. I-vii}$$

El desplazamiento eléctrico puede ser escrito entonces como:

$$\vec{D} = \vec{D}_1 \cos \omega t + \vec{D}_2 \sin \omega t \quad \text{Ec. I-viii}$$

donde:

$$\vec{D}_1 = \vec{D}_o \cos \delta \quad \vec{D}_2 = \vec{D}_o \sin \delta \quad \text{Ec. I-ix}$$

Esto nos permite definir dos constantes dieléctricas:

$$\epsilon' = \frac{\vec{D}_1}{\epsilon_o \vec{E}_o} \quad \epsilon'' = \frac{\vec{D}_2}{\epsilon_o \vec{E}_o} \quad \text{Ec. I-x}$$

que utilizando una notación compleja puede ser reescrito como el coeficiente dieléctrico complejo  $\epsilon^*$  como  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ .

La teoría de Debye fue pionera en el tratamiento de la relajación dieléctrica. Partiendo de esta teoría, para el caso particular de un campo alterno representado por la parte real ecuación I-vi, que produce un desplazamiento también alterno de la forma dada en la ecuación I-vii, se obtiene para la constante la siguiente expresión:

$$\epsilon^* = \frac{\vec{D}(t)}{\epsilon_o \vec{E}(t)} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad \text{Ec. I-xi}$$

La ecuación I-xi es denominada ecuación de Debye. Dicha ecuación puede ser separada en dos ecuaciones para la parte real e imaginaria:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{Ec. I-xii}$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad \text{Ec. I-xiii}$$

La dependencia de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  en función de la frecuencia viene representada en la parte superior de la figura I-5.

En este tipo de dispersión, el máximo de pérdidas dieléctricas tiene una semi-anchura a media altura de 1.14 décadas. El valor máximo de pérdidas dieléctricas ocurre cuando  $\omega\tau=1$ , que corresponde a una frecuencia crítica  $\omega_{max}=1/\tau$ . La localización del pico resulta el método más sencillo para el cálculo del tiempo de relajación. La diferencia en la constante dieléctrica medida a frecuencia

baja y alta se llama *esfuerzo dieléctrico* y está relacionado con el área bajo la curva de absorción:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon''(\omega) d(\ln \omega) \quad \text{Ec. I-xiv}$$

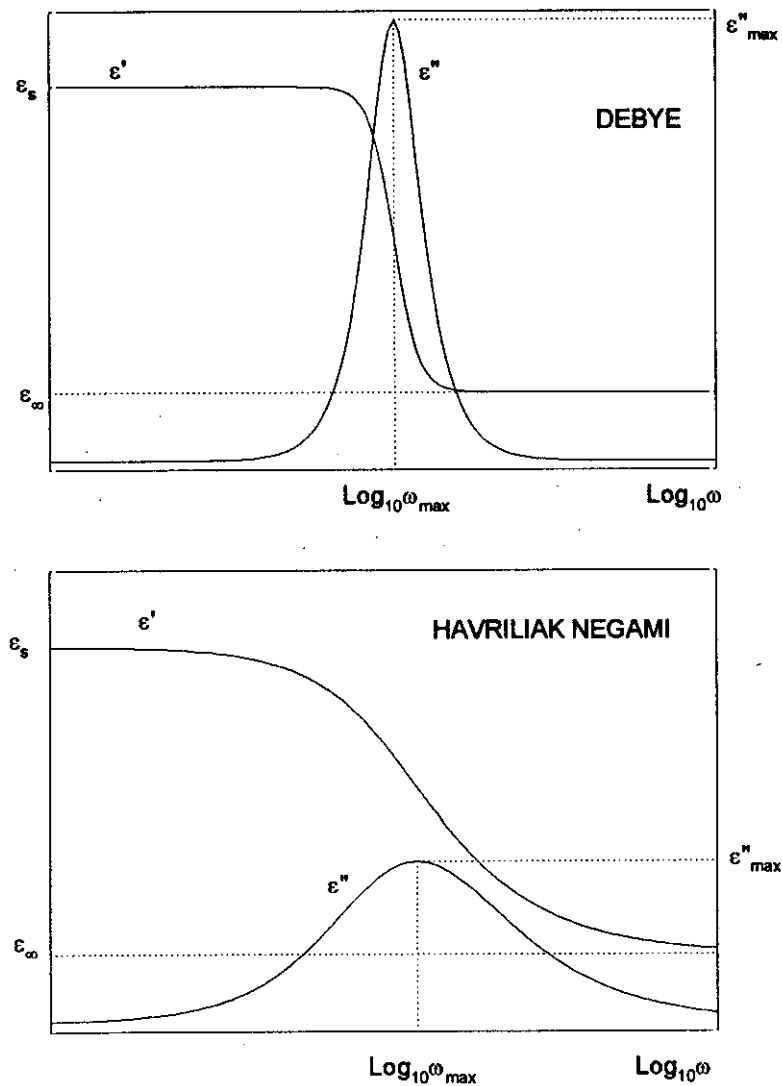


Figura I-5: Curvas de dispersión correspondientes a un proceso de Debye (arriba) y un proceso de Havriliak-Negami (abajo).

Las relajaciones observadas en polímeros, sin embargo, muestran curvas de dispersión más anchas y máximos de pérdidas más anchos que los previstos por el modelo de Debye. La forma más general para describir los resultados

experimentales proviene de la ecuación de Havriliak Negami,<sup>24</sup> que generaliza la ecuación de Debye al incluir dos nuevos parámetros que modulan la forma de la relajación (ec. I-xv).

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega \tau_{HN})^b\right]^c} \quad \text{Ec. I-xv}$$

Cuando los parámetros  $b$  y  $c$  son iguales a 1, la ecuación I-xv se convierte en la correspondiente a un proceso de Debye (ec. I-xi). En el caso particular en el que  $c=1$  y  $b \neq 1$ , la ecuación I-xv se convierte en la denominada ecuación de Cole-Cole<sup>25</sup> y cuando  $b=1$  y  $c \neq 1$  obtenemos la denominada ecuación de Cole-Davison.<sup>26</sup>

En la ecuación I-xv,  $b$  y  $c$  son los parámetros que describen el ensanchamiento y la asimetría de la función de distribución de tiempos de relajación respectivamente. La dependencia de Havriliak Negami, obtenida según se detalla en el apéndice para  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  en función de la frecuencia está representada en la parte inferior de la figura I-5. En esta figura se puede comparar con un proceso de Debye con los mismos parámetros. La única diferencia consiste en los parámetros  $b$  y  $c$ .

Las relajaciones que aparecen por encima de la temperatura de 'transición vítrea' afectan normalmente a cientos de unidades monoméricas o incluso más.<sup>27</sup> Las relajaciones que aparecen a temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) suelen ser de carácter no cooperativo y por tanto poco sensibles a cambios estructurales. Ambos tipos de relajaciones poseen energías de activación diferentes.

La dinámica de la fase amorfa en polímeros semicristalinos difiere de la que se observa en materiales puramente amorfos.<sup>28</sup> La movilidad en las regiones amorfas del material semicristalino es muy heterogénea. En muchos casos, la relajación de estas zonas desordenadas puede ser observada mediante espectroscopía dieléctrica.<sup>28</sup> Comparada con la de un material amorfo, la relajación  $\alpha$  en un material semicristalino es menos intensa y más ancha.<sup>28</sup> Además, suele encontrarse desplazada hacia temperaturas más altas.<sup>(28-32)</sup> Estas observaciones son

una indicación de que existen variaciones importantes de la movilidad segmental en las regiones desordenadas, causadas por las restricciones y limitaciones impuestas por los cristales y los entrecruzamientos atrapados entre ellos.

La relajación  $\alpha$ , como ya hemos señalado anteriormente, tiene un carácter cooperativo, lo que implica que los movimientos segmentales están correlacionados hasta una cierta distancia  $\xi$ .<sup>33</sup> Es de suponer, por tanto, que los impedimentos provocados por los cristales comiencen a ser efectivos cuando ocurran a distancias del mismo orden de  $\xi$ . De modo cuantitativo, el confinamiento de líquidos en pequeños poros, tiene efectos parecidos en la relajación  $\alpha$  y da lugar a la aparición de una relajación más lenta, asociada con las dificultades en la movilidad de la fracción de material en contacto con las paredes de los poros.<sup>(34,35)</sup> Mediante experimentos en películas delgadas y simulaciones, se ha observado que se produce un desplazamiento hacia altas temperaturas de la transición vítrea cuando la interacción entre el fluido confinado y la pared que lo confina es atractiva.<sup>(36,37)</sup> En este contexto, la dinámica de la fase amorfa en un polímero semicristalino puede ser definida como el resultado de un proceso de autoconfinamiento en una geometría restrictiva impuesta por las regiones cristalinas a medida que se desarrolla la cristalinidad. La interacción entre el líquido (fase amorfa) y la pared (fase cristalina) es muy fuerte, ya que las cadenas en una y otra fase están conectadas físicamente.

Como en el caso de líquidos confinados en poros, mediante experimentos de relajación y de calorimetría, se ha observado la existencia de diferentes grados de movilidad en la región amorfa. En particular, se ha propuesto la existencia de una fase amorfa rígida (RAP) que, o bien no se relaja, o lo hace sólo a temperaturas mucho más altas que la temperatura de transición vítrea  $T_g$ .<sup>(12,38-41)</sup> La localización de la RAP en la interfase entre el cristal y el amorfo, o como una fase independiente es todavía una cuestión sin resolver.



### **I.3. Objetivos.**

En este trabajo de tesis doctoral se han combinado distintas técnicas de relajación y de caracterización de la estructura de materiales poliméricos, con la intención de obtener una visión más precisa de las características de los movimientos moleculares en materiales semicristalinos, especialmente, la modificación de la relajación  $\alpha$  a medida que la cristalinidad se desarrolla. Para el estudio de la dinámica molecular, se emplearon técnicas de relajación como espectroscopía dieléctrica y dispersión incoherente cuasielástica de neutrones. La microestructura polimérica fue estudiada principalmente mediante dispersión de rayos X tanto a ángulos altos como bajos empleando radiación sincrotrón.

En segundo lugar se ha valorado la influencia de la rigidez molecular en la dinámica restringida de la fase amorfa, para lo que se han estudiado polímeros con cadenas de diferente flexibilidad.

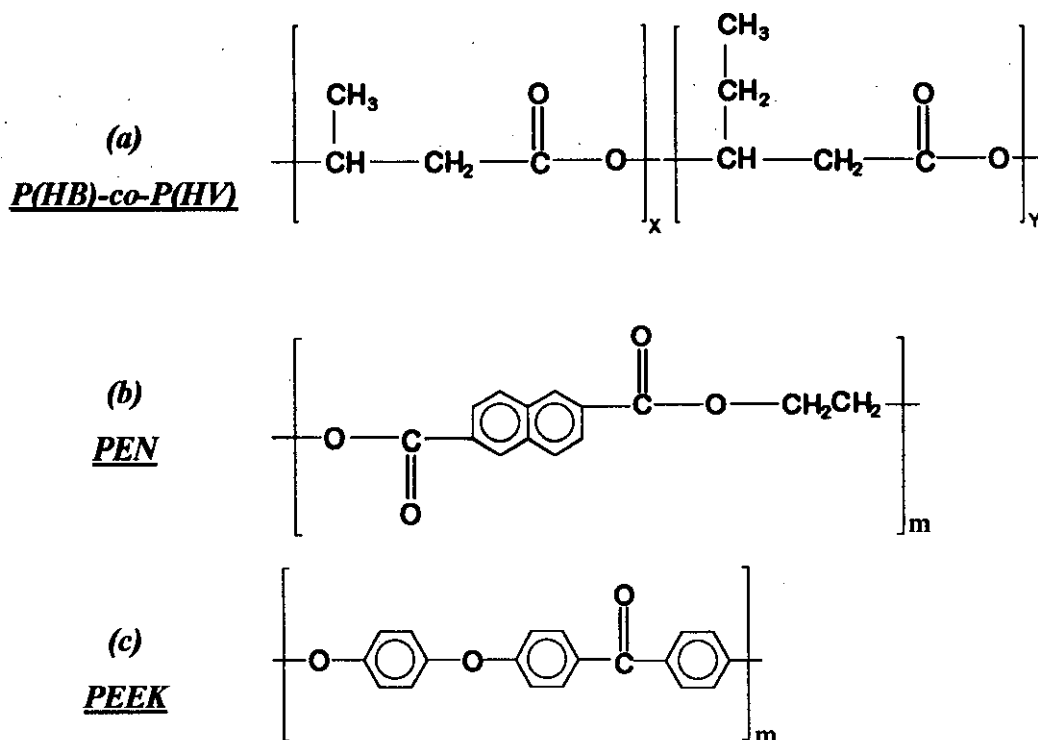
Por último, se ha determinado la influencia de la dinámica de las cadenas poliméricas en la aparición y desarrollo de la cristalinidad.

# Capítulo II

## Parte experimental.

### II.1. Materiales investigados.

Las unidades repetitivas de los materiales estudiados están representadas en el esquema II-1.



Esquema II-1: Fórmula química de los materiales poliméricos investigados en este trabajo: a). Copolímeros de Poli(hidroxibutirato) y poli(hidroxivalerato) b). Poli(etileno-2,6-naftaleno dicarboxilato) c.) Poli(aril éter éter cetona).

Como se ha señalado anteriormente, se seleccionaron materiales poliméricos con diferente grado de rigidez molecular. La rigidez de la cadena polimérica se manifiesta en los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y de la temperatura de fusión ( $T_m$ ). En la figura II-1 se han representado los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) correspondientes a los tres tipos de materiales estudiados en este trabajo partiendo del estado vítreo. En todos los casos la transición vítrea se manifiesta como un escalón endotérmico alrededor de  $T_g$ , que es seguido, al aumentar la temperatura, de un proceso de cristalización caracterizado por un pico exotérmico, que indica la formación de entidades cristalinas. Estos cristales funden a temperaturas más elevadas apareciendo un pico exotérmico que indica la transición al estado fundido.

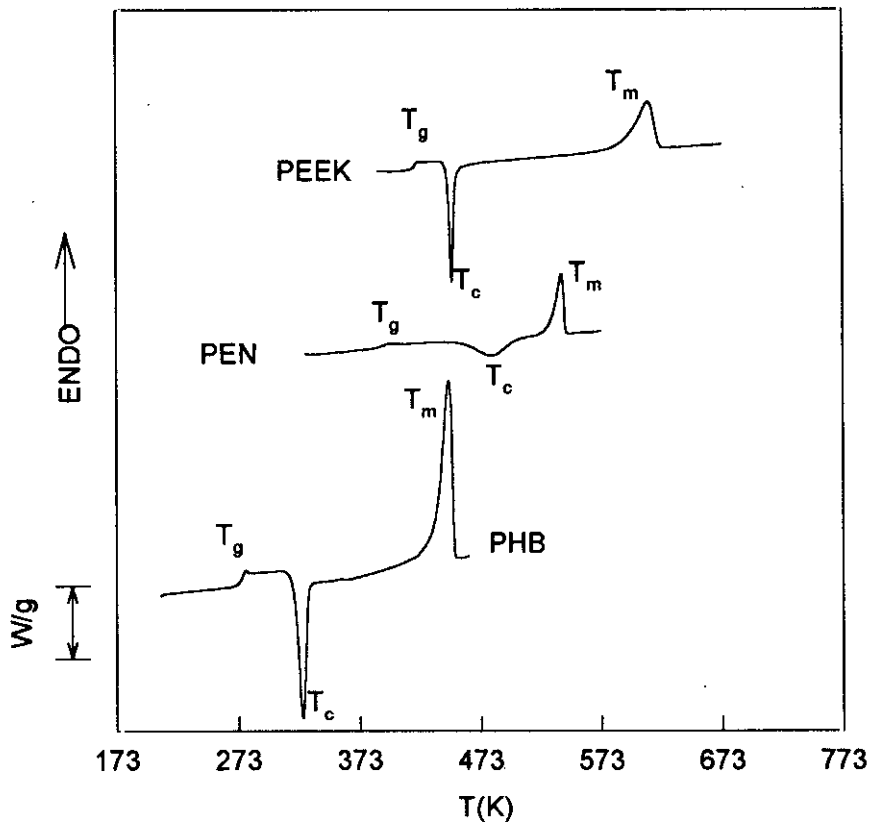


Figura II-1. Termogramas de las diferentes muestras estudiadas en este trabajo.

En la tabla II-1 se han resumido las temperaturas a las que ocurren las transiciones térmicas características de los materiales poliméricos investigados en este trabajo.

	$T_g(K)$	$T_m(K)$
<b>PHB y copolímeros P(HB)-co-P(HV)</b>	273-278	353-403 <sup>(*)</sup>
<b>PEN</b>	393	543
<b>PEEK</b>	418	633

Tabla II-1: Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y de fusión ( $T_m$ ) de las muestras estudiadas en este trabajo. (\*) Las temperaturas de fusión de los copolímeros dependen de la concentración de HV. De ahí el intervalo.

### II.1.1. Copolímeros de poli(hidroxibutirato) (PHB) y poli(hidroxicvalerato) (PHV).

Se han investigado una serie de copolímeros de poli(hidroxibutirato) (PHB) y poli(hidroxicvalerato) (PHV) (esquema II-1, (a)).

Los copoliésteres de P(HB)-co-P(HV) son polímeros flexibles biodegradables. El homopolímero PHB, es un polímero termoplástico que, en contraste con otros polímeros sintéticos, es producido de forma natural por una gran cantidad de microorganismos.<sup>42</sup> Su aplicación, sin embargo, presenta algunas desventajas debido a su inestabilidad química a temperaturas por encima de su punto de fusión y a su inestabilidad estructural que produce la aparición de grietas.<sup>3</sup> Estos problemas son superados ostensiblemente mediante copolimerización del PHB con el PHV, P(HB)-co-P(HV) por medio de un método de fermentación. Los copolímeros así obtenidos son más estables mecánica y térmicamente, aunque tienen puntos de fusión menores que el del homopolímero.<sup>42</sup>

En esta tesis doctoral se estudió una serie de copolímeros con un relación molar entre 0%HV y 26%HV (ICI). Los pesos moleculares medios en número,  $M_n$  y en peso,  $M_w$ , fueron obtenidos mediante medidas de cromatografía de geles (GPC), disolviendo las muestras en cloroformo. Los valores de  $M_n$  y  $M_w$  referidos

a poliestireno estándar, así como la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) vienen dados en la tabla II-2. Debido a la diferente naturaleza de los copoliésteres y el estándar empleado, estos valores son válidos solo con propósitos comparativos. La naturaleza al azar de los copolímeros y el porcentaje molar HB:HV fueron confirmados mediante resonancia magnética nuclear.

HB:HV	100:0	94:6	87:13	78:22	74:26
$M_n(10^3 \text{ g/mol})$	152	161	183	234	247
$M_w(10^3 \text{ g/mol})$	345	387	371	428	403
$M_w/M_n$	2.3	2.4	2.0	1.8	1.9

Tabla II-2: Pesos moleculares en número ( $M_n$ ), en peso ( $M_w$ ) y polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de los copoliésteres de P(HB)-co-P(HV) cuya fracción molar se indica en la primera fila.

### II.1.2. Poli(etileno-2,6-naftaleno dicarboxilato) PEN.

El poliéster Poli(etileno-2,6-naftaleno dicarboxilato) (PEN), es un polímero termoplástico semirígido de creciente interés industrial (esquema II-1 (b)) como sustituto del poli(etilén tereftalato) (PET) en una gran variedad de aplicaciones.<sup>43</sup> El anillo naftalénico proporciona una mayor rigidez al PEN y una temperatura de transición vítrea mayor ( $T_g=396\text{K}$ ), si lo comparamos con el PET ( $T_g=348\text{K}$ ) que posee un anillo bencénico. Adicionalmente, la capacidad del PEN para formar cristales líquidos poliméricos cuando es copolimerizado con otros monómeros presenta un gran interés tecnológico.<sup>44</sup> El PEN puede cristalizar en dos modificaciones diferentes ( $\alpha$  y  $\beta$ ).<sup>(45,46)</sup>

El peso molecular ( $M_w=25000\text{g/mol}$ ) de la muestra investigada (Eastman) fue determinado mediante viscosimetría.<sup>(48-50)</sup>

### II.1.3. Poli(aril éter éter cetona) PEEK.

La policetona (PEEK) (esquema II-1 (c)) es un polímero termoplástico semirígido de la familia de las poliarilétercetonas. Los anillos aromáticos en el PEEK, están unidos mediante dos grupos químicos diferentes: los grupos éter, de

alta flexibilidad y los grupos cetona, que son menos flexibles. Esta estructura hace que el PEEK tenga una temperatura de transición vítrea muy alta ( $T_g \sim 418\text{K}$ ). Además de esta interesante propiedad térmica el PEEK presenta una gran resistencia química,<sup>51</sup> y es muy difícil de disolver.

El alto punto de fusión del PEEK ( $T_m \sim 633\text{K}$ ) hace que sea un material de amplia aplicación industrial, especialmente como matriz de materiales compuestos.<sup>52</sup>

## **II.2. Preparación de las muestras.**

### **II.2.1. Películas de copolímeros de P(HB)-co-P(HV) para experimentos de espectroscopía dieléctrica.**

Se prepararon películas delgadas de P(HB)-co-P(HV) mediante el método de disolución-evaporación ('solution cast') que se describe a continuación. Primero el polímero se disuelve en cloroformo a una temperatura apropiada para obtener una buena disolución. En segundo lugar, se filtra la disolución y se deposita en placas PETRI, donde se deja evaporar lentamente el disolvente a temperatura ambiente. Este método es denominado 'solution cast'. De este modo se obtuvieron películas semicristalinas de los copoliésteres cuyos espesores variaban entre 0.03 y 0.04 mm.

### **II.2.2. Películas amorfas de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) para los experimentos dieléctricos isotérmicos.**

Debido a que la  $T_g$  de estos materiales poliméricos se encuentra por debajo de la temperatura ambiente fue necesario idear un proceso de enfriamiento rápido del fundido, junto con una rápida colocación de la muestra en el portamuestras dieléctrico para poder realizar experimentos isotérmicos partiendo del material amorfo. Para ello, se partió de películas previamente preparadas mediante el método de 'solution cast' dispuestas entre dos electrodos metálicos. Seguidamente se calentaron por encima de sus respectivos puntos de fusión en una pletina calentadora Kofler. Para evitar cortocircuitos entre los electrodos se usaron espaciadores de teflón. A continuación, la muestra fundida se introdujo rápidamente en agua con hielo a 273K, e inmediatamente el conjunto muestra-electrodos se introdujo en la célula dieléctrica preparada a la temperatura

seleccionada para el experimento isotérmico. El tiempo invertido desde que la muestra es sacada del agua hasta que adquiere la temperatura del experimento se estimó en 4 min.

### **II.2.3. Preparación de muestras amorfas de copolímeros de P(HB)-co-P(HV) para los experimentos de dispersión de rayos X.**

Las muestras en este tipo de experimentos, fueron cubiertas de aluminio para asegurar el contacto térmico y calentadas por encima de su punto de fusión. Tras mantenerlas por espacio de 1 minuto a esta temperatura se enfriaron rápidamente en una corriente de aire frío, hasta la temperatura de cristalización seleccionada.<sup>53</sup>

### **II.2.4. Muestras de PEN amorfas obtenidas mediante moldeo.**

Se prepararon muestras amorfas de PEN mediante moldeo a presión. Es conocido que el PEN absorbe cantidades de agua (1%) durante su almacenamiento a temperatura ambiente.<sup>54</sup> Este agua absorbida puede dar lugar a fenómenos de hidrólisis durante el procesado de PEN a temperaturas por encima de su punto de fusión. Para evitar este fenómeno, las muestras de PEN fueron secadas a vacío a la temperatura  $T=398\text{K}$  durante un periodo de 15 horas. Tras el proceso de secado, la muestra se calentó entre dos placas metálicas por encima de su punto de fusión y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 3 minutos. Posteriormente, la muestra es enfriada entre placas metálicas refrigeradas por corrientes de agua. La velocidad de enfriamiento es  $\sim 40\text{K}/\text{min}$ . De este modo se obtuvieron películas de PEN amorfo de aproximadamente 0.2mm de espesor.

### **II.2.5. Muestras de PEEK amorfas obtenidas mediante moldeo.**



En el caso del PEEK, el proceso es bastante similar al seguido para las muestras de PEN. Sin embargo, debido a la rápida velocidad de cristalización del PEEK por encima de  $T=433\text{K}$ , (figura II-1), la velocidad de enfriamiento empleado para el PEN no es suficiente, por lo que se desarrolló un método más eficaz. En este caso, las muestras se calentaron entre dos placas metálicas delgadas que mantienen la muestra durante  $t \approx 3$  min. a una temperatura superior a su punto de fusión. A continuación, la muestra, junto con las dos placas metálicas, es introducida rápidamente en agua con hielo. Para evitar que el agua entre en contacto con la muestra durante el proceso del enfriamiento ésta es sellada con papel de aluminio. Con ello se evita la aparición de irregularidades u orificios en la superficie.

## II.3. Técnicas experimentales.

### II.3.1. Espectroscopía dieléctrica.

La espectroscopía dieléctrica es una técnica muy versátil que puede proporcionar información sobre la dinámica molecular en polímeros en un amplio rango de frecuencias, que van desde  $10^4$  Hz hasta  $10^{10}$  Hz.<sup>91</sup> Esto permite el estudio tanto de procesos rápidos, por ejemplo, movimiento de grupos locales alrededor de la cadena principal (relajación  $\beta$ ), como de relajaciones lentas (relajación  $\alpha$ ).

La magnitud física medida en un experimento de espectroscopía dieléctrica es la permitividad dieléctrica compleja  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , cuyo sentido físico se describió en el capítulo de introducción.

Para entender el significado de ambas constantes dieléctricas en un montaje experimental, supongamos nuestra muestra en el interior de un condensador de capacitancia  $C_o = \epsilon_o A/d$  cuando está vacío.

La corriente que circula por el circuito si en el condensador incluimos un material dieléctrico y aplicamos un voltaje alterno  $V = \text{Re}(V_o e^{i\omega t})$  será:

$$I = \epsilon^* C_o \frac{dV}{dt} = i\omega C_o V = (\epsilon'' + i\epsilon') \omega C_o V \quad \text{Ec. II-xvi}$$

Por tanto podemos ver, que la intensidad tiene dos componentes. Una de ellas, relacionada con  $\epsilon'$ , va adelantada en  $90^\circ$  al voltaje aplicado y es la llamada componente capacitiva,  $I_c$ . La otra componente, relacionada con  $\epsilon''$ , va en fase con el voltaje y es la componente resistiva,  $I_r$ . Las expresiones de ambas componentes vienen dadas por las ecuaciones II-xvii.

$$I_c = i\omega C_o \epsilon' V$$

$$I_r = \omega C_o \epsilon'' V$$

Ec. II-xvii

Se puede definir el coeficiente de pérdidas como:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\text{Energía disipada por ciclo}}{\text{Energía almacenada por ciclo}} \quad \text{Ec. II-xviii}$$

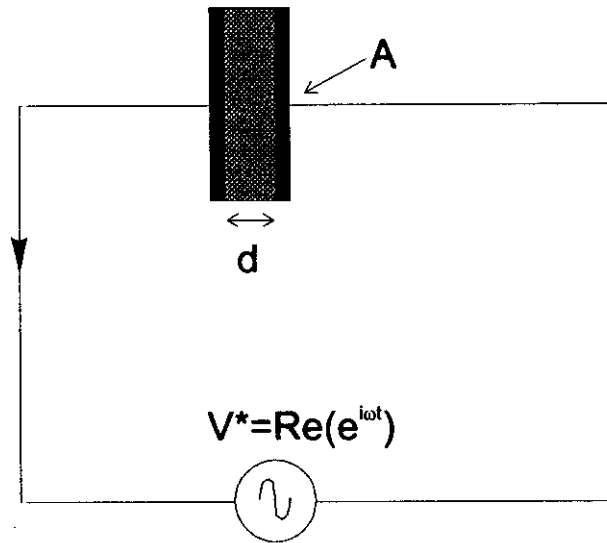


Figura II-2: Esquema simplificado de un experimento dieléctrico

En este trabajo se utilizaron tres espectrómetros diferentes para cubrir un amplio rango de frecuencias:  $10^{-1}$  Hz a  $10^8$  Hz (figura II-3).

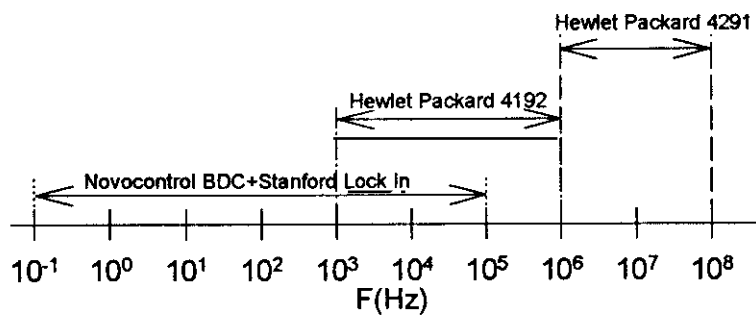


Figura II-3: Rango de frecuencias de cada uno de los espectrómetros dieléctricos utilizados.

### II.3.1.i. Rango de frecuencias de $10^{-1}$ Hz hasta $10^6$ Hz: analizadores de impedancia.

En el rango de frecuencias entre  $10^3$  y  $10^6$  Hz, se utilizó un analizador de impedancia HP4192, cuyo esquema se muestra en la figura II-4. Este aparato se basa en una técnica de respuesta en frecuencia y puede medir impedancias desde  $1\Omega$  hasta  $10^7\Omega$ , con una resolución en el factor de pérdidas menor que  $10^{-2}$ . Cuando  $I_d = 0$  entonces  $I_x = I_r$  y por tanto la impedancia compleja en la muestra,  $Z_x^*$ , viene dada por la ecuación II-xix.

$$Z_x^* = R_r \frac{V_x^*}{V_r^*} \quad \text{Ec. II-xix}$$

Una fuente de tensión alterna genera una diferencia de potencial  $V_x^*$  que produce una corriente alterna  $I_x$  que fluye a través de la muestra. Otro oscilador produce una diferencia de tensión  $V_r^*$  que tiende a compensar la corriente producida.

Este dispositivo experimental, a pesar de ser una técnica muy directa y sencilla, presenta algunos problemas. Como se describe en el apéndice, ecuación (A- 2), la impedancia de una muestra con pérdidas dieléctricas pequeñas, crece varios órdenes de magnitud cuando la frecuencia decrece. Otro problema importante aparece a frecuencias altas, esto es  $F > 10^6$  Hz. En este rango, una importante fuente de error proviene de la inductancia de los cables del dispositivo.

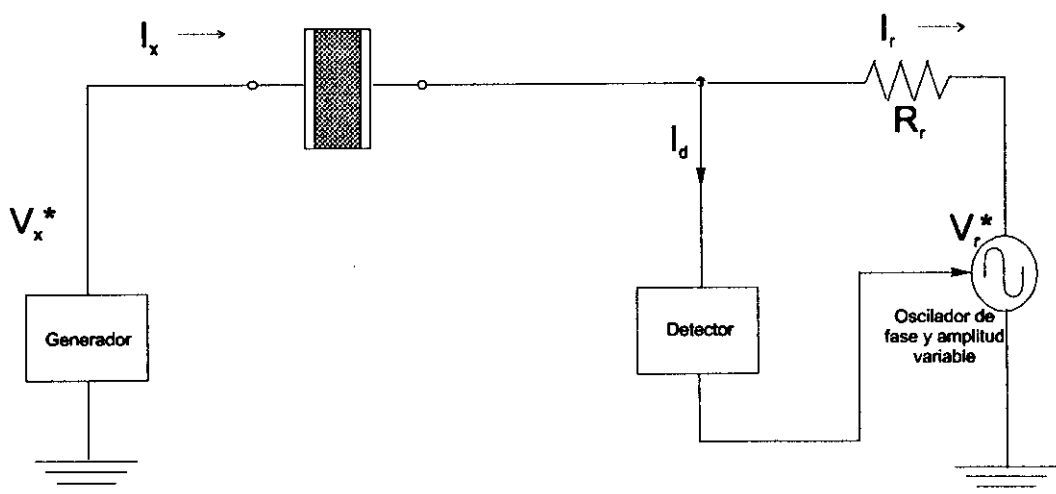


Figura II-4: Esquema del analizador de frecuencia HP4192

Para el rango de frecuencias entre  $10^{-1}$  y  $10^5$  Hz, se utilizó un espectrómetro dieléctrico Novocontrol, formado por una interfase dieléctrica Novocontrol, junto con un amplificador Lock-in Stanford SR830. Este dispositivo evita los problemas anteriormente señalados en el límite de bajas frecuencias. La interfase dieléctrica permite comparar la impedancia de la muestra con una capacitancia variable de referencia, lo que mejora ostensiblemente la precisión en la medida de la fase.<sup>55</sup> El esquema de este dispositivo viene representado en la figura II-5.

En la interfase se realiza la conversión de corriente a voltaje y contiene un amplificador que puede llegar a manejar impedancias de  $2 \cdot 10^{14} \Omega$ . Esto permite medir materiales dieléctricos con valores bajos del factor de pérdidas, incluso a frecuencias bajas.

En el rango de frecuencias  $10^{-1} \text{ Hz} < F < 10^6 \text{ Hz}$ , las muestras se preparan en forma de películas delgadas con un espesor de  $\sim 100 \mu\text{m}$ . Sobre las dos superficies de la muestra se depositaron electrodos circulares de oro mediante la técnica de 'sputtering' (evaporador Edwards), con un diámetro que varía entre 1 y 3 cm para asegurar la homogeneidad del campo aplicado sobre la superficie de la muestra.

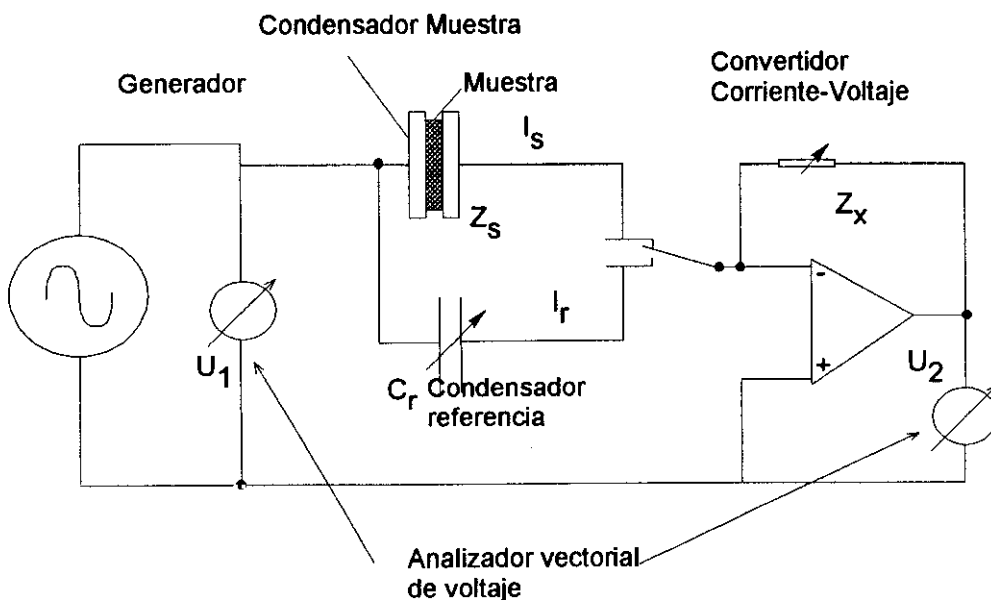


Figura II-5: Esquema del analizador de impedancia de baja frecuencia Novocontrol.

### II.3.1.ii Rango de frecuencias de $10^6$ Hz hasta $10^9$ Hz: reflectometría.

Para frecuencias mayores que  $10^6$ Hz, la geometría del condensador utilizada en los dos anteriores espectrómetros no es válida. En este caso, la inductancia de los cables, que conectan el condensador en el que está situada la muestra con el analizador, se vuelve comparable a la impedancia del circuito equivalente que se desea determinar. Por otro lado, las leyes de Maxwell predicen que un campo eléctrico variable provoca un campo magnético en el interior del condensador, cuya intensidad en cada punto es directamente proporcional a la frecuencia del campo eléctrico aplicado y a la distancia al centro del condensador. Este campo magnético variable, debido a la dependencia lineal de su intensidad con la frecuencia, contribuye en mayor medida cuanto más alta es la frecuencia. Este campo magnético a su vez es variable y genera un campo eléctrico que depende del campo magnético en cada punto. El resultado final de esta cadena de campos es que el campo eléctrico, para frecuencias mayores de  $10^6$ Hz, no es uniforme dentro del condensador y, por tanto, las ecuaciones anteriores no son válidas.<sup>56</sup>

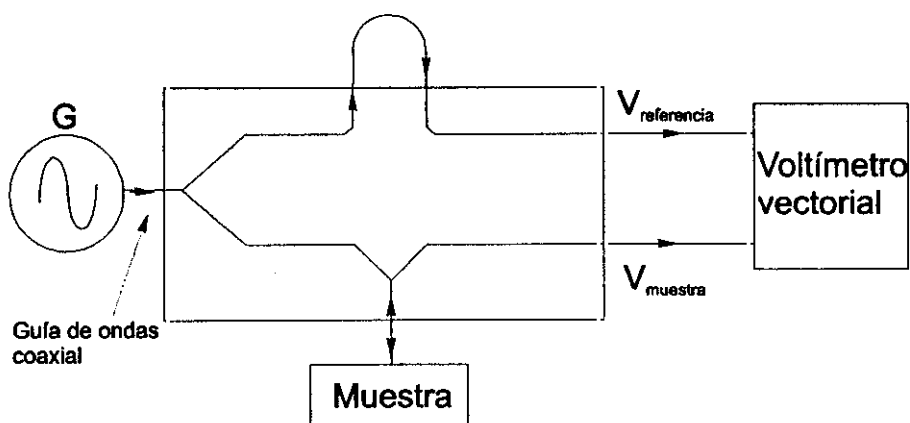


Figura II-6: Principio de la técnica de reflexión para el cálculo de la constante dieléctrica compleja

Para estas frecuencias tan altas, es necesario otro tipo de dispositivo experimental. En este trabajo hemos utilizado una técnica de reflectometría a través de una línea coaxial que emplea un espectrómetro Hewlett Packard 4291<sup>(57,58)</sup> y que viene esquematizada en la figura II-6. Se pueden medir impedancias que van desde  $0.1 \Omega$  hasta  $5 \cdot 10^4 \Omega$ . La señal emitida por un generador (G) es transmitida por una guía de ondas coaxial y reflejada por la muestra. Esta señal es comparada con la señal inicial, que es tomada como referencia.

El coeficiente complejo de reflexión viene dado por:

$$\Gamma^* = \frac{V_{muestra}^*}{V_{referencia}^*} = \frac{Z^* - Z_o}{Z^* + Z_o} \quad \text{Ec. II-xx}$$

del que se puede deducir la impedancia compleja de la muestra como:

$$Z^* = Z_o \frac{1 + \Gamma^*}{1 - \Gamma^*} \quad \text{Ec. II-xxi}$$

donde  $Z_o$  es la impedancia de una muestra patrón de  $50\Omega$ . De la medida de  $Z^*$  se pueden deducir los valores de  $\epsilon^*$  como:<sup>59</sup>

$$\epsilon' = \frac{2|\Gamma| \sin \vartheta}{\omega C_o Z_o (|\Gamma|^2 + 2|\Gamma| \cos \vartheta + 1)}$$

$$\epsilon'' = \frac{1 - |\Gamma|^2}{\omega C_o Z_o (|\Gamma|^2 + 2|\Gamma| \cos \vartheta + 1)} \quad \text{Ec. II-xxii}$$

donde  $C_o = \epsilon_o A/S$ ,  $A$  es el área de la muestra y  $s$  es el espesor de la misma.

Un esquema del dispositivo experimental está representado en la figura II-7.

La muestra es un disco de alrededor de  $0.5 \text{ mm}$  de diámetro colocado al final de una línea coaxial. También en este caso, las superficies de la muestra están recubiertas de oro.

El control de temperatura en estos experimentos dieléctricos, se realizó usando un criostato Novocontrol de nitrógeno líquido. Este dispositivo permite controlar la temperatura de la muestra, mediante una corriente de nitrógeno, desde  $123\text{K}$  hasta  $773\text{K}$  con una precisión de  $0.01\text{K}$ .

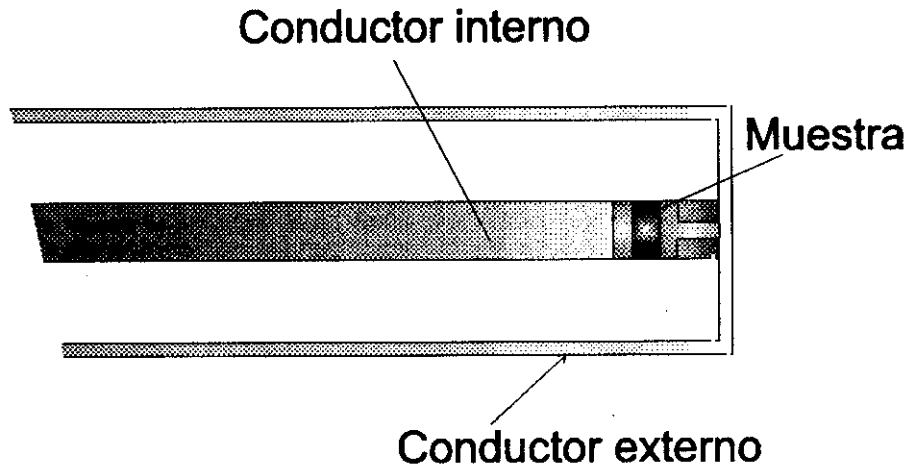


Figura II-7: Esquema del portamuestras para medidas a frecuencias altas.

### II.3.2. Dispersión de rayos X.

La dispersión de rayos X es una técnica que puede dar información acerca de la microestructura de los materiales.

Un esquema de un experimento de rayos X viene dado en la figura II-8.

Tenemos un haz incidente monocromático de intensidad  $I_o$  y longitud de onda  $\lambda$ . Este haz es dispersado por la muestra. La intensidad  $I$  de la onda dispersada, en la dirección que forma un ángulo  $2\theta$  con el ángulo incidente, es registrada por un detector. Podemos definir el vector de dispersión  $\vec{q}$  como:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad \text{Ec. II-xxiii}$$

donde  $\vec{k}_i$  y  $\vec{k}_f$  son los vectores de onda de las ondas planas incidente y dispersada respectivamente. En los experimentos de dispersión elástica, la frecuencia de la radiación incidente y dispersada permanece fija, (ecuación II-xxiv).

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{Ec. II-xxiv}$$



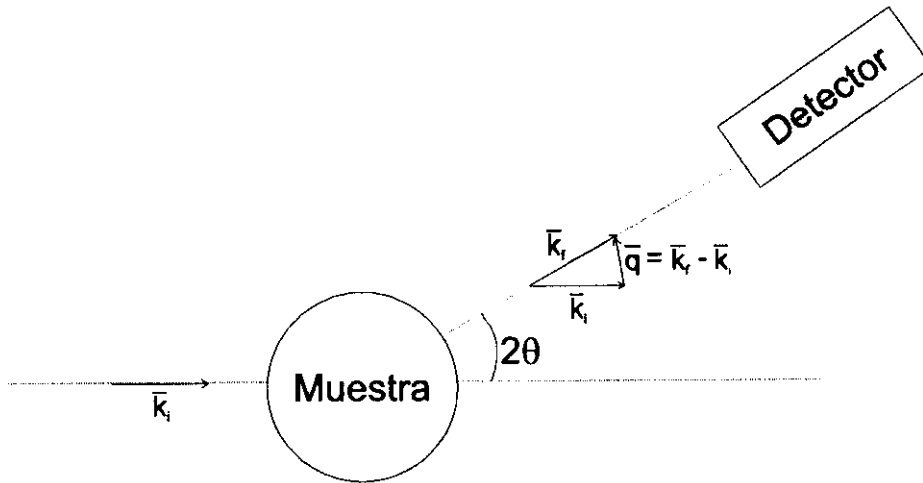


Figura II-8: Esquema de un experimento típico de dispersión elástica.

$|\vec{q}|$  está relacionado con el ángulo de dispersión por:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad \text{Ec. II-xxv}$$

Sólo se producirá una interferencia constructiva si existe algún tipo de periodicidad en los elementos constitutivos de la muestra y además se cumple que  $|\vec{q}|$  coincide con un vector de la red recíproca cristalina (ley de Bragg).<sup>60</sup>

Dependiendo del ángulo  $\theta$ , la escala de longitudes exploradas es diferente. Para ángulos  $2\theta$  mayores de  $2.5^\circ$  se habla de dispersión de rayos X a ángulos altos (WAXS) y para ángulos  $2\theta$  menores que  $1^\circ$ , se habla de dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS).

En ángulos altos, la ley de Bragg,<sup>5</sup> predice que tenemos máximos de dispersión cuando:

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad \text{Ec. II-xxvi}$$

$d_{hkl}$  es la distancia entre planos cristalográficos consecutivos con índices de Miller  $hkl$ . Mediante la técnica de WAXS, por tanto, obtenemos información de la

estructura cristalina polimérica, ya que estamos en la zona de hasta pocas decenas de Å.

Para ángulos bajos, el vector de onda  $\vec{q}$  permite explorar distancias del orden de las centenas de Å. En esta escala, la información obtenida proviene de los apilamientos de laminillas y la ley de Bragg nos da:

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{L} \quad \text{Ec. II-xxvii}$$

donde  $L$  es el valor de la periodicidad media de esos apilamientos. Sin embargo, la periodicidad de un sistema real en esta escala de longitud es mucho más imperfecta que a escalas inferiores. Por ello, es necesario el uso de otros formalismos diferentes de la mera aplicación de la ley de Bragg.

Parte de los experimentos presentados en este trabajo fueron realizados usando radiación sincrotrón en la línea de polímeros A2 (DESY, Hasylab, Hamburgo). La radiación sincrotrón es una radiación electromagnética de alta intensidad, emitida por electrones o positrones de alta energía y con una distribución espectral continua. La radiación sincrotrón es producida cuando partículas cargadas de muy alta energía ( $E \gg mc^2$ ) son desviadas por un campo magnético intenso.

Las propiedades de la radiación sincrotrón de mayor interés para experimentos de dispersión son:

- Tiene un espectro continuo desde el infrarrojo ( $\lambda \sim 10^2 \text{mm}$ ) hasta la región de los rayos X duros ( $\lambda \sim 10^{-2} \text{nm}$ ).
- La intensidad es varios ordenes de magnitud mayor que la de las fuentes convencionales.
- El haz está altamente colimado (0.1 mrad en la región de los rayos X)
- La radiación está altamente polarizada, con el vector campo eléctrico en el plano orbital.

Un sincrotrón consiste básicamente en un anillo cuyo diámetro puede ir desde unos pocos metros hasta más de 100m. En el anillo se mantiene un vacío de unos  $10^{-7}$  mbar y en él se pueden aplicar campos eléctricos y magnéticos intensos.

Previamente se acelera un paquete de electrones o positrones en un acelerador lineal, hasta obtener energías de entre 40-360 MeV. Estas partículas son inyectadas en el sincrotrón, donde son aceleradas de nuevo hasta conseguir una energía de varios GeV. Ésto se consigue gracias a una serie de imanes que focalizan y giran el haz de electrones o positrones a lo largo de la guía. Entre los campos magnéticos existen zonas del anillo con camino recto, donde la energía del haz se incrementa mediante campos eléctricos. Cuando las partículas han alcanzado esta alta energía (típicamente unos 3GeV), son inyectadas en un anillo de almacenamiento. Este anillo es similar al sincrotrón. En él, los electrones y los positrones orbitan por caminos paralelos en direcciones opuestas. Tanto los electrones como los positrones tienen las mismas propiedades en lo que se refiere a la radiación sincrotrón. El tiempo de vida de este paquete de partículas en el anillo de almacenamiento varía entre 2 y 20 horas. Durante este tiempo, la corriente inicial de unos 300mA decrece hasta unos 100 mA.

Una de las características más atractivas de la radiación sincrotrón para los experimentos en materiales poliméricos es su alta intensidad. Gracias a ella es posible obtener diagramas de difracción en unos tiempos muy cortos, lo que permite el estudio de procesos dinámicos.

La línea de polímeros A2 en Hasylab, está diseñada especialmente para realizar medidas resueltas temporalmente, en muestras que dispersan muy débilmente. En esta línea es posible realizar experimentos de medida simultánea de dispersión de rayos X a ángulos altos y bajos (SAXS y WAXS respectivamente)<sup>61</sup> (figura II-9). Opera a una longitud de onda fija. ( $\lambda = 1.5\text{\AA}$ ).

El diagrama de dispersión de ángulos altos (WAXS) se recoge mediante un detector unidimensional de posición. Como se puede ver en la figura II-9 el detector tiene un orificio en el centro, de manera que puede medir a ángulos  $2\theta \geq 7^\circ$ . El haz dispersado a ángulos bajos ( $0.01^\circ < 2\theta < 2^\circ$ ) pasa a través del detector de WAXS mediante un orificio y recorre un tubo sometido a vacío de longitud que varía entre uno y dos metros, hasta incidir en otro detector lineal.

Mediante dispersión de rayos X a ángulos altos, es posible realizar un cálculo de la fracción cristalina en peso,  $X_c$  de muestras semicristalinas. Existen varios métodos para realizar este cálculo. En este trabajo se utilizó un método empírico de separación de picos.<sup>(5,64)</sup> Según este método, la cristalinidad se define como el cociente entre el área bajo los picos cristalinos y el área total después de haber substraído el fondo continuo. La forma del halo amorfo es extraída del diagrama de WAXS de la muestra amorfa.

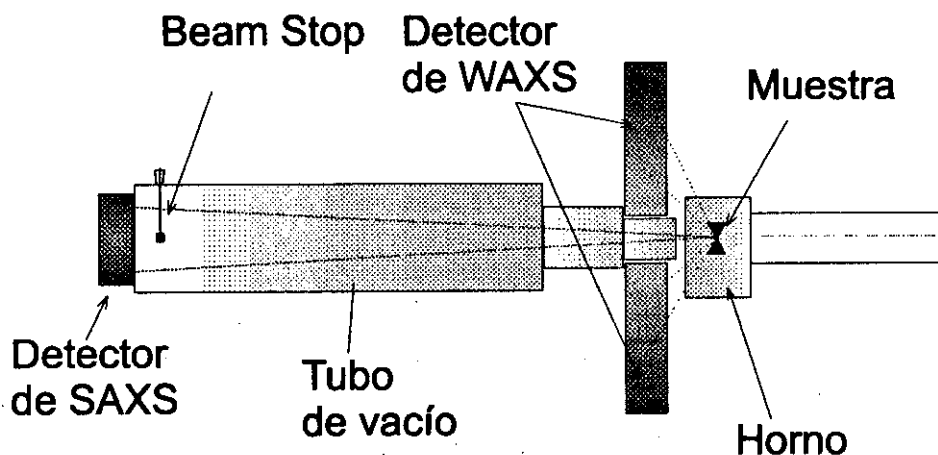


Figura II-9: Esquema de la línea de polímeros A2, (Hasylab, Hamburgo)

### II.3.3. Dispersión de neutrones.

El uso de los neutrones para el estudio de la materia condensada presenta importantes ventajas frente a otras formas de radiación.<sup>62</sup> Una de las más importantes es que permiten medidas simultáneas de estructura y dinámica molecular. Las longitudes de onda de los neutrones son similares a las distancias interatómicas. Esto hace posible experimentos de difracción ( $0.05\text{Å} < \lambda < 20\text{Å}$ ). La aplicabilidad de este rango varía desde la función de onda del hidrógeno hasta la de las macromoléculas. Por otro lado, la energía de los neutrones es similar a la de procesos atómicos y electrónicos (desde meV a eV). Gracias a esto, se pueden estudiar fenómenos tan variados como el efecto Hall cuántico, rotaciones y

vibraciones moleculares o transiciones en la estructura electrónica de los materiales.

En el caso de la dispersión de rayos X, la radiación electromagnética incidente interacciona con la estructura electrónica del material. La dispersión de neutrones, sin embargo, es debida a la interacción de éstos con los núcleos atómicos. Esto significa que en el caso de dispersión de neutrones, el poder dispersor de un átomo no depende de su número atómico como en el caso de la dispersión de rayos X. Por ello, es posible distinguir átomos ligeros, como el hidrógeno, en presencia de átomos más pesados. Además, elementos vecinos en la tabla periódica presentan secciones eficaces de dispersión substancialmente diferentes y pueden ser distinguidos. Por otro lado, diferentes isótopos de un mismo elemento tienen longitudes de dispersión por neutrones bastante diferentes, por lo que se puede usar la sustitución isotópica como método muy eficaz para aumentar el contraste.

Los neutrones interactúan muy débilmente con el material a estudiar y por tanto se puede decir que no son destructivos. Esto permite la determinación de secciones eficaces absolutas. Además, son partículas altamente penetrantes lo que permite el estudio de propiedades de volumen de manera realista. Esta propiedad permite también el uso de complicados equipamientos para el control de las condiciones de la muestra, tales como criostatos, hornos, cámaras de presión.

Las medidas presentadas en este trabajo fueron realizadas en el reactor nuclear de alto flujo del Instituto Laue Langevin, en Grenoble, Francia.

El aparato utilizado en las medidas fue el espectrómetro IN10. Pertenece a la familia de los llamados espectrómetros de retrodispersión o *back-scattering*. Está diseñado para experimentos inelásticos y cuasielásticos con una resolución energética muy alta. Detecta variaciones de  $\Delta E \sim 0.3 \mu\text{eV}$ . Sin embargo, la resolución en el vector  $q$  es moderada. La alta resolución energética en IN10, se debe a su retrodispersión casi perfecta, tanto en el monocromador como en los cristales analizadores (figura II-10).

El instrumento puede ser adaptado a diferentes problemas experimentales, eligiendo la combinación adecuada de monocromador y cristal analizador. Para experimentos cuasielásticos típicos, se escogen ambos con el mismo espaciado de red y orientación. Se llama espectrómetro de retrodispersión por su geometría inversa, es decir, el intercambio de energía se analiza variando la energía incidente y manteniendo fija la energía final. El monocromador es un cristal de silicio orientado en la dirección (111) que deflecta a  $180^\circ$  sólo aquellos neutrones cuya longitud de onda es  $\lambda=6.28\text{\AA}$ . Este monocromador está montado sobre un motor que realiza un movimiento hacia delante y hacia detrás en la dirección de la primera guía (ver figura II-10).

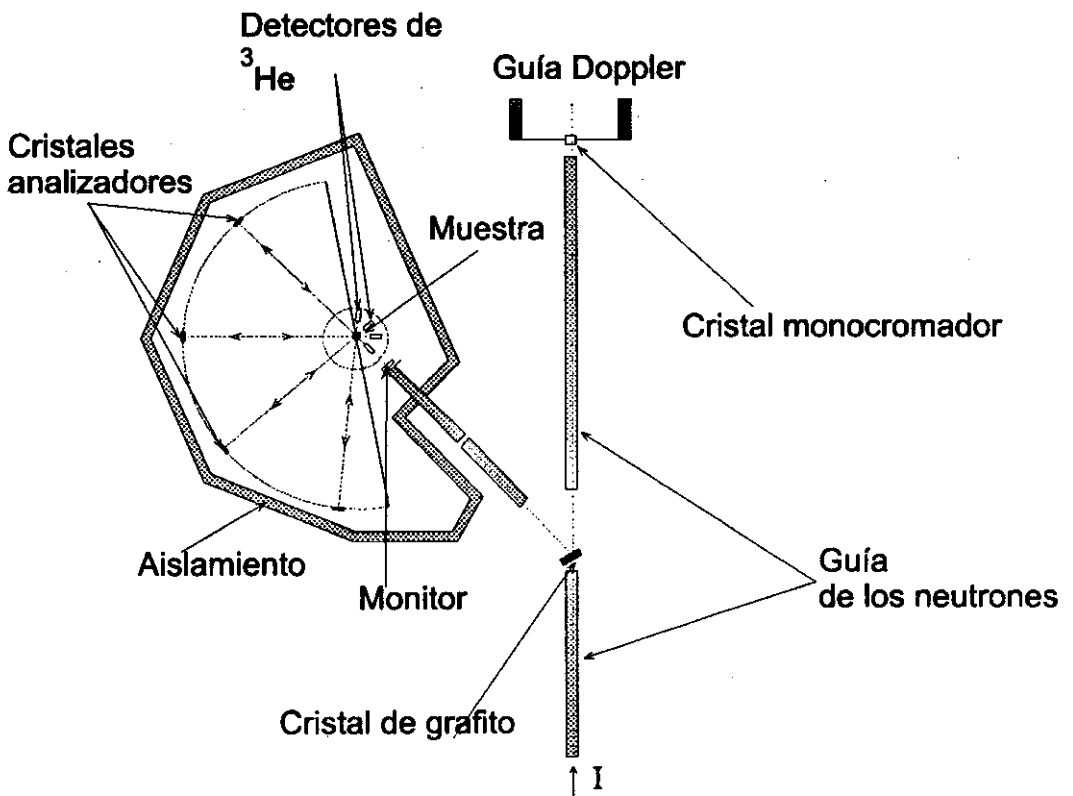


Figura II-10: Esquema del espectrómetro de retrodispersión IN10, en Grenoble, Francia.<sup>62</sup>

Gracias a este motor y debido al efecto Doppler, la energía de la radiación incidente se distribuye en torno a un valor central. El haz es desviado  $45^\circ$  mediante un deflector de grafito pirolítico orientado en la dirección (002). Este haz entra en una guía con superpulido de espejo y pasa a través de un monitor, que da cuenta de su intensidad y un diafragma, antes de llegar a la muestra. Aquí el haz es dispersado, en dirección a los cristales analizadores. Éstos están montados en soportes en forma de sección esférica, con un radio de curvatura de 1.5m. Sustentan un apreciable ángulo sólido, por lo cual, la precisión en  $q$  es bastante baja. Los neutrones llegan a los cristales analizadores con ganancia o pérdida de energía equivalente a una longitud de onda  $\lambda=6.28\text{\AA}$  y son retrodispersados con un ángulo de  $180^\circ$  hacia los detectores. De este modo se puede obtener una ventana de energías de alrededor de  $30\ \mu\text{eV}$  con una resolución muy estrecha ( $1\ \mu\text{eV}$ ). Los experimentos realizados con el espectrómetro, en el modo de trabajo descrito, se denominan de dispersión cuasielástica. Sin embargo, el espectrómetro IN10 permite también la realización de experimentos elásticos mediante el llamado método de la ventana elástica fija ('fixed elastic window'). En este modo de trabajo, el analizador y el monocromador se ajustan a la misma energía y este último además está fijo (en los experimentos cuasielásticos se encuentra sobre una guía Doppler). Sólo aquellos neutrones que sufren un cambio de energía menor que la resolución energética del aparato son detectados. La intensidad de neutrones dispersados se midió en función de la temperatura, en el rango  $4\text{K}<T<650\text{K}$  para cada vector  $q$ .

#### II.3.4. Calorimetría diferencial de barrido.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica consistente en medir la velocidad de pérdida o ganancia calórica de una muestra con respecto a una referencia<sup>63</sup> para que siempre ambas mantengan la misma temperatura. Cuando un material polimérico es calentado con una cierta velocidad, ocurren transiciones térmicas que dependen de las características del material. Una de las transiciones que ocurre es la transición vítrea. En algunos casos, esta

transición se detecta mediante la técnica de DSC como un escalón y en otros, acompañado de un pequeño pico endotérmico. En polímeros semicristalinos la transición vítrea suele ser difícil de detectar mediante DSC. En este tipo de polímeros es posible, sin embargo, estudiar mediante DSC los procesos de cristalización y fusión. Ambos son transiciones de fase de primer orden que se diferencian en su carácter exotérmico y endotérmico respectivamente. Todos estos procesos aparecen ilustrados en el termograma de una muestra de PEEK amorfo (figura II-11). Alrededor de  $T=418\text{K}$ , aparece un escalón en el valor de la potencia eléctrica suministrada por segundo, que corresponde a la transición vítrea. La potencia eléctrica es proporcional al flujo de calor diferencial entre la muestra y la referencia. Alrededor de  $445\text{K}$ , se produce un abrupto descenso del flujo de calor suministrado a la muestra, lo que corresponde al proceso de cristalización. Por último, a  $T=620\text{K}$ , el flujo de calor administrada crece, indicándonos el comienzo del proceso de fusión de los cristales que aparecieron en el proceso de cristalización.

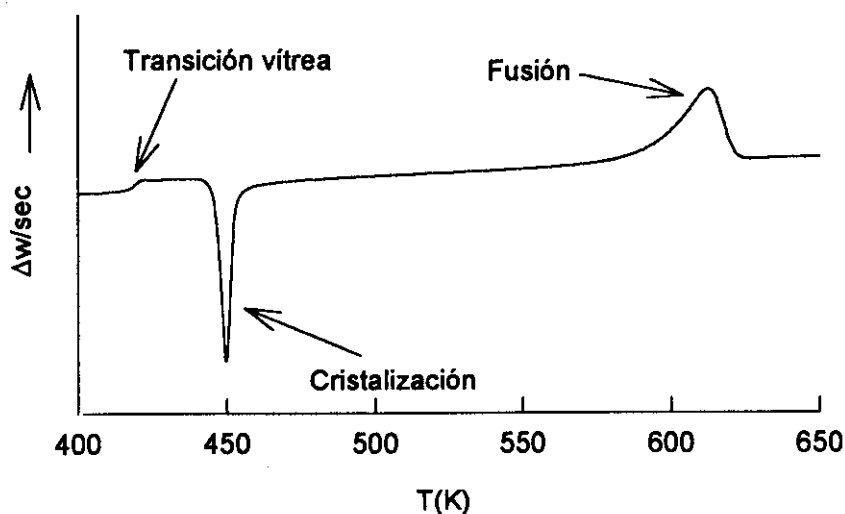


Figura II-11: Termograma de PEEK inicialmente amorfo, registrado a una velocidad de calentamiento de  $10\text{K/min}$ .

Los experimentos de DSC realizados en este trabajo fueron realizados con un calorímetro DSC7 Perkin Elmer. El control de temperatura se realizó mediante el enfriamiento con nitrógeno líquido de la cabeza donde se encuentran la muestra



estudiada y la de referencia. Los barridos se realizaron a velocidades típicas de calentamiento de 10K/min. Todas las medidas fueron realizadas en atmósfera inerte con flujo constante de nitrógeno. La masa de las muestras utilizadas varió entre 5-10 mg. En estas medidas es necesario el calibrado tanto de la temperatura como de la entalpía. Dicho calibrado se realizó usando una muestra de referencia de indio.

# Capítulo III

## Resultados y discusión.

### III.1. Evolución de la microestructura en materiales poliméricos con diferente grado de rigidez molecular.

#### III.1.1. Experimentos de dispersión de rayos X a ángulos altos (WAXS).

La contribución de la fase amorfa o halo amorfo, para cada tiempo de cristalización fue calculada multiplicando el diagrama inicial de dispersión ( $t_c=0$ ) por un factor de reducción y después, desplazando el resultado a lo largo del eje  $q$  hasta que se consigue un buen ajuste de los datos.

##### III.1.1.i. Copolímeros P(HB)-co-P(HV).

###### III.1.1.i.a. Microestructura de muestras obtenidas por 'solution cast'

Se realizaron experimentos de dispersión de rayos X a ángulos altos (WAXS) en toda la serie de muestras de copolímeros de P(HB)-co-P(HV), preparadas por 'solution cast'. La figura III-1 representa la intensidad de rayos X dispersada a ángulos altos, en función del vector de la red recíproca  $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ . Dicha intensidad está normalizada a su valor máximo para cada copoliéster. Los diagramas de WAXS confirman la presencia de cristalinidad en estas muestras.

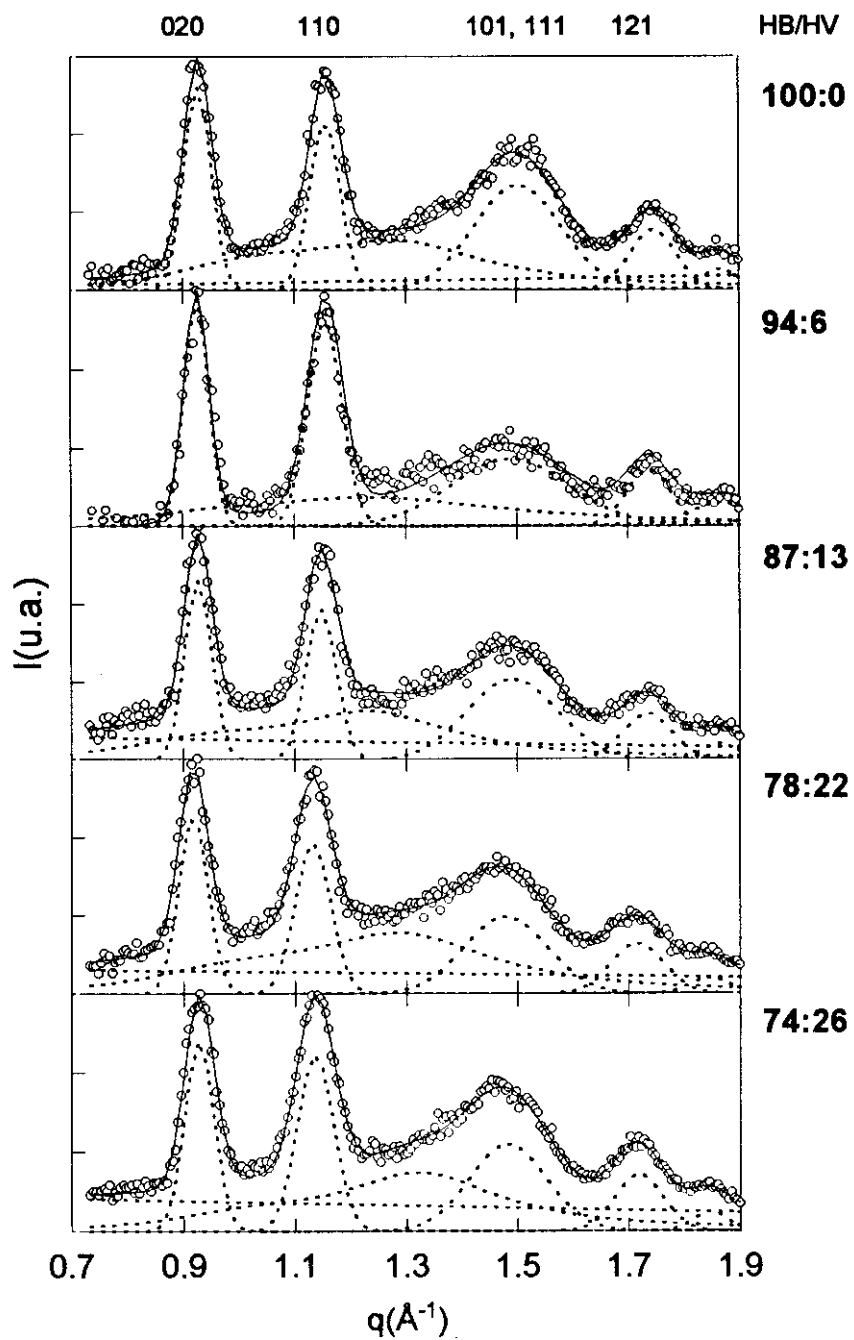


Figura III-1 : Diagramas de dispersión de rayos X a ángulos altos para la serie de copolímeros de P(HB)-co-P(HV) investigados con diferente relación de HB:HV.

Se aprecia la existencia de picos de Bragg, sobre un halo amorfo centrado alrededor de  $q=1.26 \text{ \AA}^{-1}$ . Se indican los índices de Miller de las reflexiones que corresponden a la red ortorrómbica del PHB.<sup>64</sup>

La cristalinidad se calculó siguiendo el método descrito anteriormente.<sup>5</sup> La forma del halo amorfo se obtuvo a partir del diagrama de dispersión de las muestras fundidas. En la figura III-1 las líneas continuas corresponden a los ajustes obtenidos al calcular la cristalinidad y las líneas de puntos corresponden a los picos deconvolucionados. El valor de la cristalinidad para estas muestras está dado en la tabla III-1. Se puede observar un ligero descenso del porcentaje de cristalinidad conforme aumenta la concentración de HV, desde el 67% del homopolímero PHB hasta llegar al 45% del copoliéster P(HB)-co-P(HV) con concentración más alta de HV (74:26), lo que está de acuerdo con otros resultados.<sup>64</sup>

<b>HB:HV</b>	100:0	94:6	87:13	78:22	74:26
<b><math>X_c</math></b>	0.67	0.67	0.56	0.41	0.46

Tabla III-1: Cristalinidad de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) preparados por 'solution cast' derivada de los experimentos de WAXS.

#### III.1.1.i.b. Cristalización isotérmica de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) estudiada por WAXS.

Se realizaron experimentos de WAXS con la intención de estudiar la evolución de la estructura durante un proceso de cristalización isotérmica para observar las diferencias entre muestras de diferente composición. Debido al carácter dinámico del proceso a estudiar, la obtención de diagramas en un corto espacio de tiempo es crucial. Para ello, es preciso el uso de una fuente de radiación mucho más intensa que las fuentes convencionales. Por tanto, estas medidas se realizaron usando radiación sincrotrón. Se obtuvieron diagramas de dispersión con tiempos de acumulación de entre 0.5 y 1 min. Se seleccionó la temperatura  $T_c=303\text{K}$ , por ser apropiada para comparar con experimentos isotérmicos de espectroscopía dieléctrica, como se explicará más adelante.

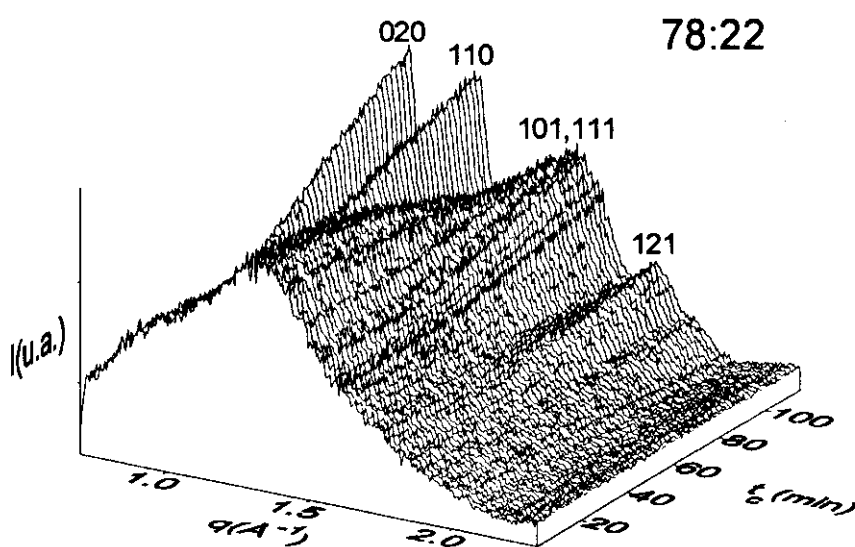
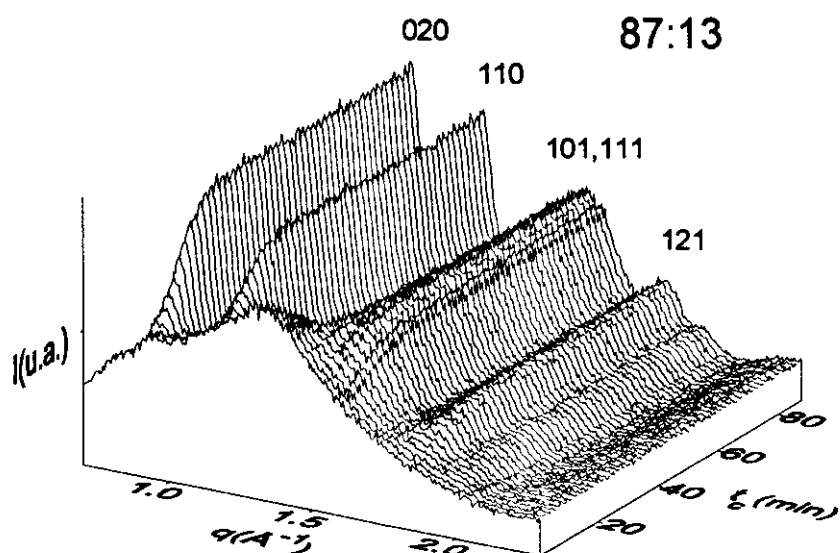


Figura III-2: Evolución en tiempo real del proceso de cristalización isotérmica a  $T_c=303\pm 1\text{K}$ , de los diagramas de dispersión de rayos X en función del tiempo de cristalización. Los máximos de Bragg están identificados con los índices de Miller correspondientes.

La figura III-2 muestra, como ejemplo, la evolución de los diagramas de WAXS para los copoliésteres con concentraciones 87:13 y 78:22. En ella se representa la evolución con el tiempo de cristalización de la intensidad dispersada,

en función del vector de la red recíproca  $q$ . A medida que el tiempo de cristalización avanza, se van desarrollando las reflexiones 020 ( $q=0.94 \text{ \AA}^{-1}$ ) y 110 ( $q=1.14 \text{ \AA}^{-1}$ ) que son características de la red cristalina ortorrómbica del PHB.<sup>64</sup>

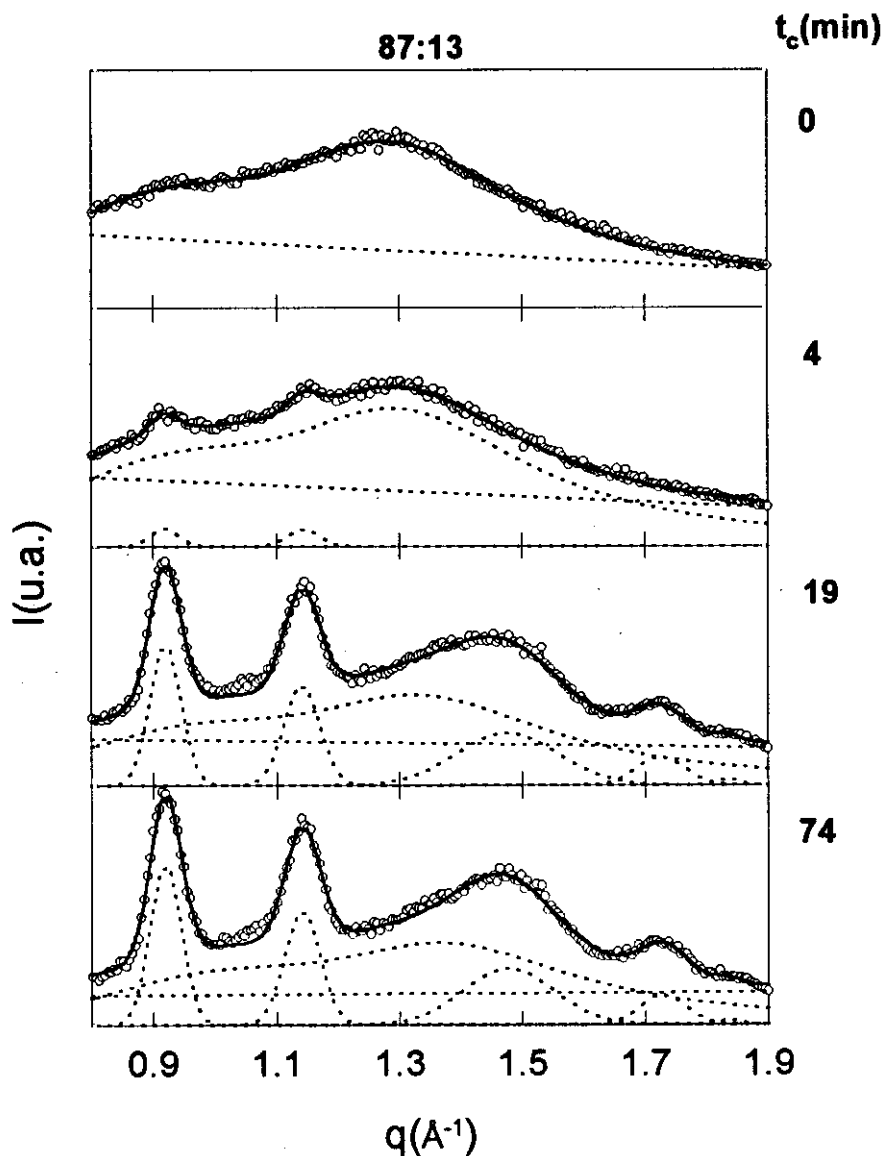
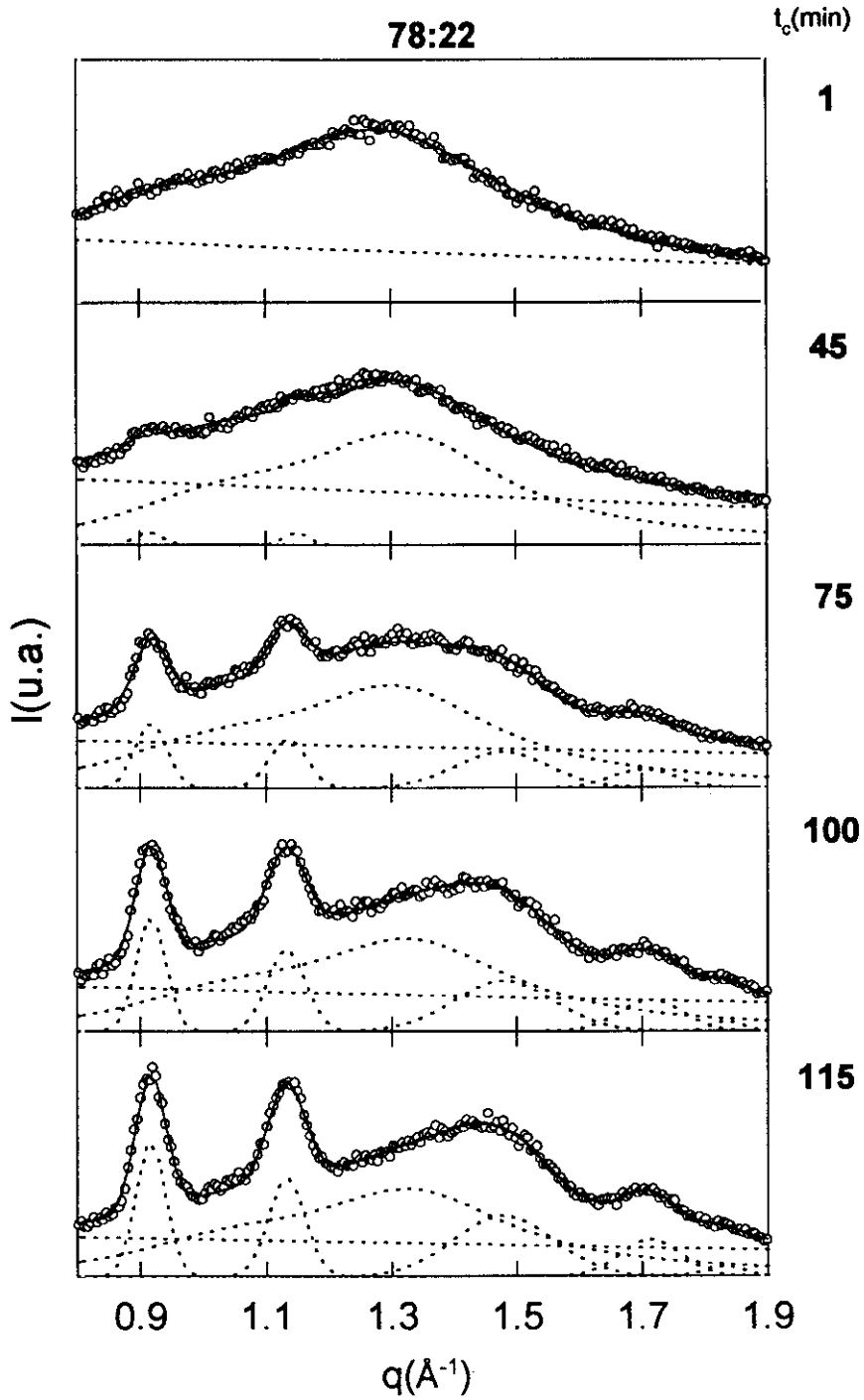


Figura III-3: Diagramas de dispersión de rayos X a ángulos altos tomados en tiempo real durante un proceso de cristalización isotérmico a  $T_c=303\text{K}$ , para el copoliéster de concentración 87:13. Las contribuciones de las fases cristalina y amorfa están representadas mediante las líneas de puntos. Se indica el tiempo de cristalización  $t_c$ , en minutos.



*Figura III-4:* Diagramas de dispersión de rayos X a ángulos altos tomados en tiempo real durante un proceso de cristalización isotérmico a  $T_c=303\text{K}$ , para el copoliéster de concentración 78:22. Las contribuciones de las fases cristalina y amorfa están representadas mediante las líneas de puntos. Se indica el tiempo de cristalización  $t_c$ , en minutos.

Las figuras III-3 y III-4 muestran tiempos seleccionados del proceso de cristalización junto con el análisis de los diagramas de dispersión separando las diferentes contribuciones.

El valor de la cristalinidad en función del tiempo de cristalización,  $t_c$ , viene mostrado en la figura III-5. Como ocurre en otros polímeros<sup>(4,65)</sup> durante la cristalización isotérmica, después de un cierto tiempo de inducción,  $X_c$  exhibe un incremento muy rápido, seguido por un proceso mucho más lento a tiempos más largos. En el caso del homopolímero PHB, el proceso de cristalización es tan rápido, que con las condiciones experimentales utilizadas para el resto de la serie, la muestra cristaliza durante el proceso de enfriamiento. En la figura III-5 se observa que tanto el tiempo de cristalización como el valor final de la cristalinidad dependen del contenido molar en HV. Cuanto más alto es el contenido en HV, más largo es el tiempo de inducción y más bajo es el grado final de cristalinidad que se alcanza.

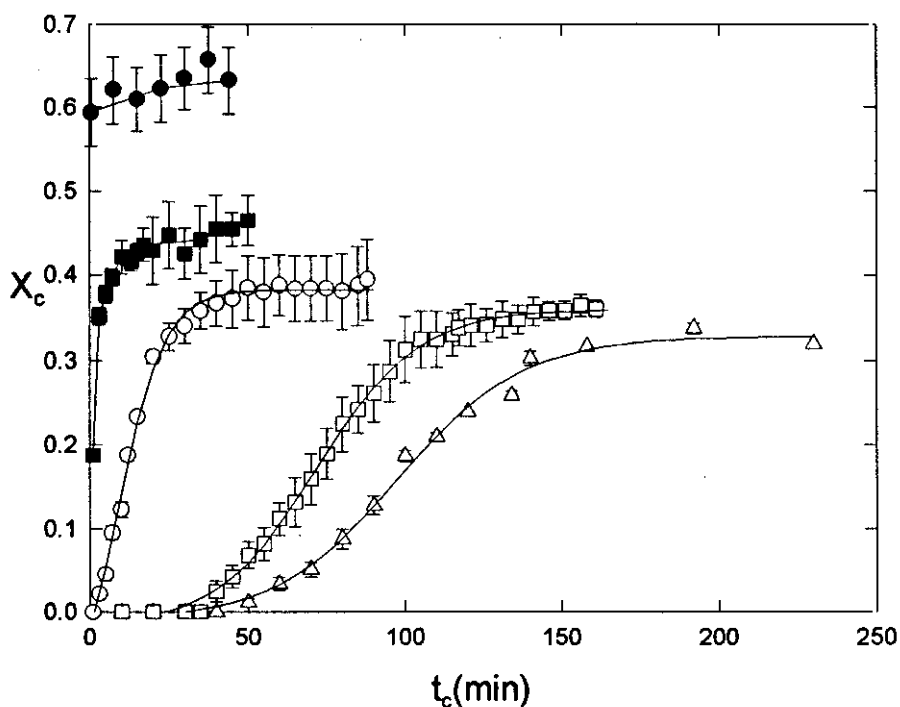


Figura III-5: Dependencia temporal de la cristalinidad para los copoliésteres investigados durante el proceso de cristalización isotérmica a  $T_c=303K$ : 100:0 (●), 94:6 (■), 87:13 (○), 78:22 (□) y 74:26 (Δ).



### III.1.1.ii. Evolución de la microestructura en PEN durante un proceso de cristalización isotérmica estudiada mediante WAXS.

Se estudió la cristalización partiendo del estado vítreo a diferentes temperaturas en muestras de PEN inicialmente amorfas mediante dispersión de rayos X en tiempo real. En la figura III-6 se muestra la evolución de la intensidad dispersada a ángulos altos representada en función de  $q$  y del tiempo de cristalización para una temperatura de cristalización  $T_c=438\text{K}$ . La principal característica presente en la figura III-6 es el desarrollo, para tiempos mayores de 7 min., de tres máximos de Bragg. Estos picos están localizados alrededor de las posiciones  $q=1.08\text{\AA}^{-1}$ ,  $q=1.60\text{\AA}^{-1}$  y  $q=1.83\text{\AA}^{-1}$ . Pueden ser indexados como [010], [100] y  $[\bar{1}00]$  y corresponden a la celdilla triclinica de la fase  $\alpha$  del PEN.<sup>46</sup>

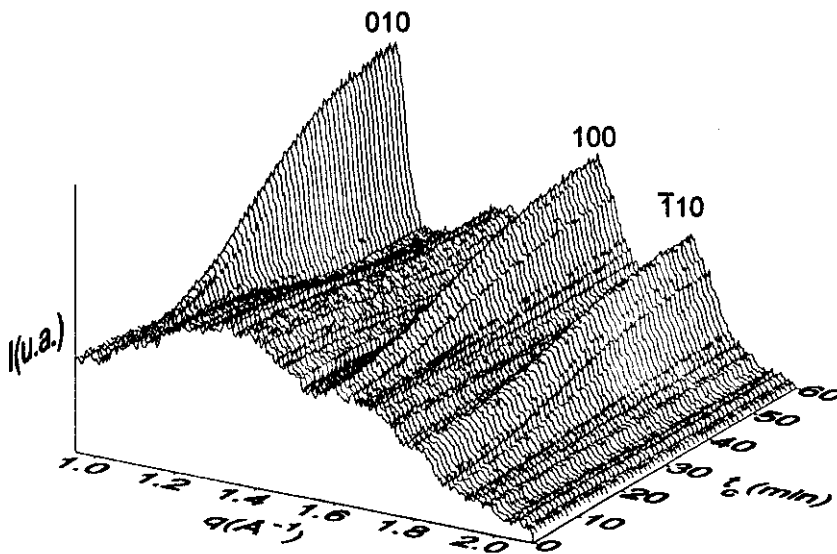


Figura III-6: Experimento de WAXS en tiempo real para el PEN, a la temperatura de cristalización  $T_c=438\text{K}$ . Se representa la intensidad dispersada en función de  $q$  para los distintos tiempos de cristalización ( $t_c$ ) medidos.

Al igual que los experimentos de WAXS descritos anteriormente, la cristalinidad se calculó mediante el método semiempírico de deconvolución de picos. La forma del halo amorfo se obtuvo a partir del diagrama de dispersión de la muestra en el instante inicial del experimento. La contribución de la fase amorfa en

función del tiempo se obtiene multiplicando este halo amorfo por un factor y desplazándolo ligeramente en la dirección del eje  $q$ , hasta lograr un ajuste satisfactorio.

**T=438K**

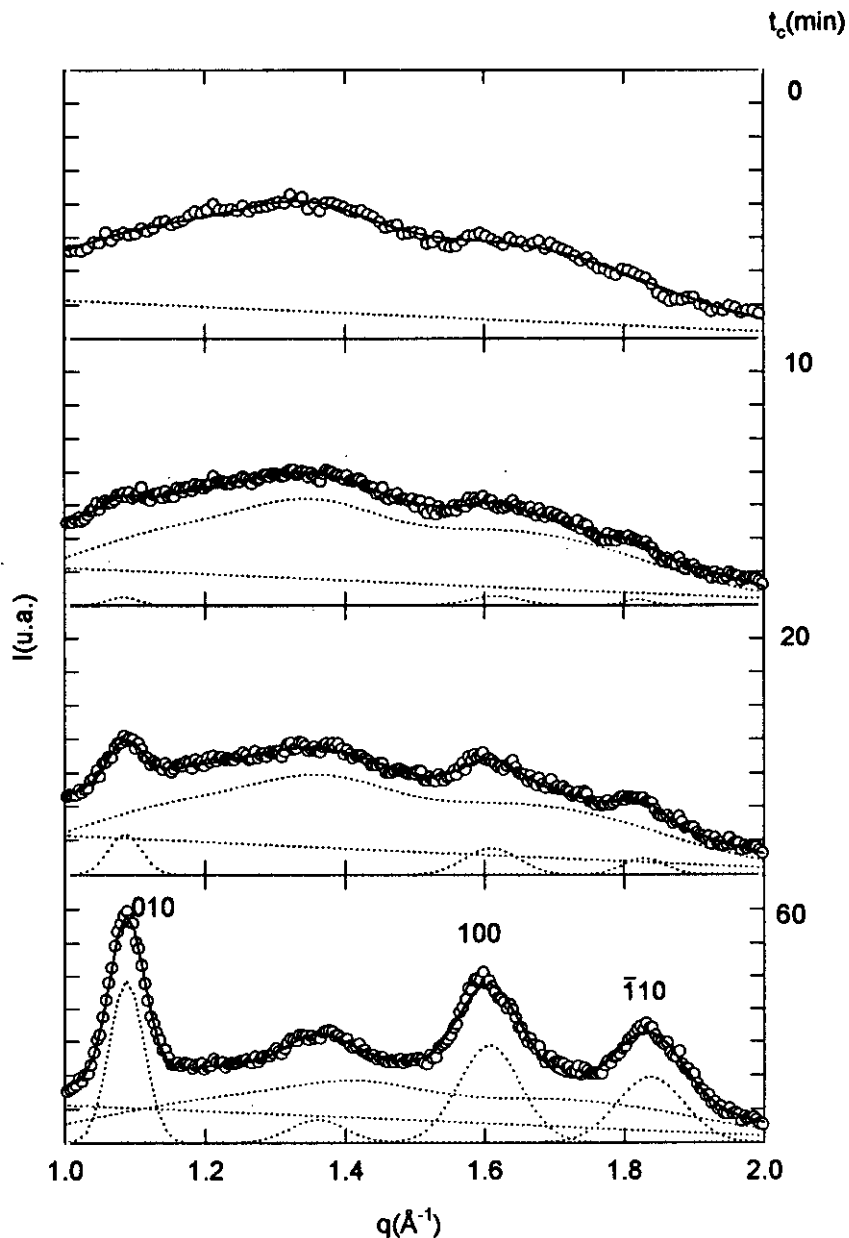


Figura III-7 : Intensidad de rayos X dispersada a ángulos altos en función del vector de la red recíproca  $q$ , para una muestra de PEN cristalizada a  $T_c=438K$  para los tiempos indicados a la derecha. Las líneas de puntos representan el fondo continuo, los picos cristalinos y el halo amorfo. La línea continua representa la suma de todas esas contribuciones.

En la figura III-7 se representan diagramas de WAXS para una muestra de PEN inicialmente amorfa durante el proceso de cristalización a  $T_c=438\text{K}$  para diferentes tiempos. En ella se presentan también la contribuciones separadas, tanto de los picos cristalinos como del halo amorfo y el ajuste obtenido a partir de la suma de ambas contribuciones. El valor de la cristalinidad ( $X_c$ ) en función del tiempo de cristalización para las diferentes temperaturas estudiadas está representado en la figura III-8. La curva de  $X_c$  en función de  $t_c$  presenta la forma sigmoïdal típica de los procesos de cristalización. Después de un cierto tiempo de inducción, se produce un crecimiento muy rápido en el valor de  $X_c$ , seguido de un crecimiento mucho más lento.

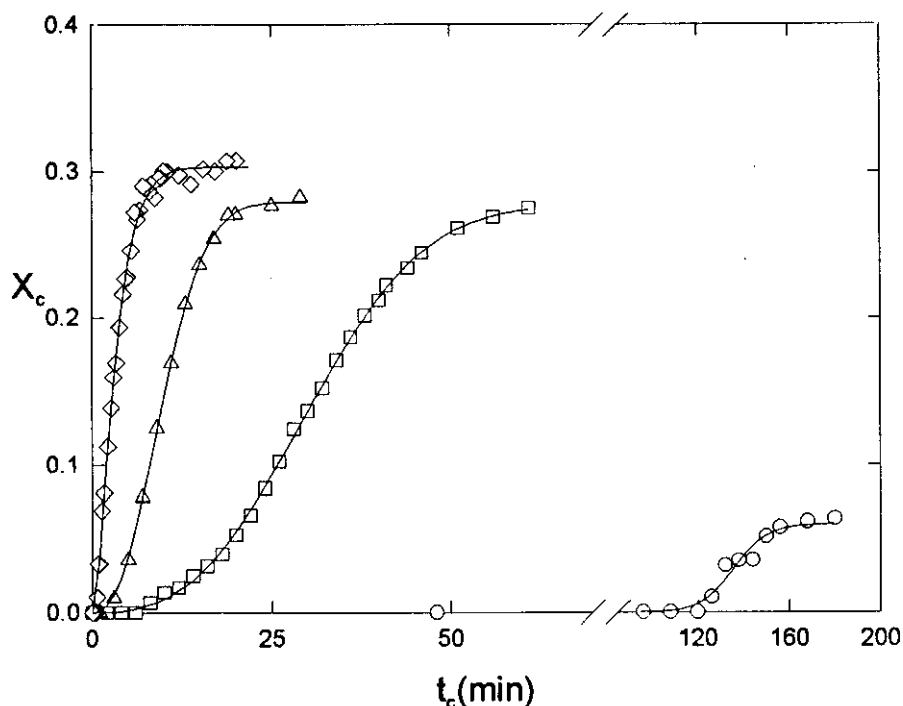


Figura III-8 : Fracción de material cristalino en PEN, obtenido a partir de los diagramas de WAXS para las temperaturas de cristalización seleccionadas (O)  $T_c=423\text{K}$ , ( $\square$ )  $T_c=438\text{K}$ , ( $\Delta$ )  $448\text{K}$  y ( $\diamond$ )  $513\text{K}$ . La línea continua es una referencia.

En la figura III-8 se observa que, cuanto mayor es la temperatura de cristalización, más rápido es el proceso. Además, la cristalinidad máxima alcanzada es ligeramente mayor cuanto mayor es  $T_c$ .

### III.1.1.iii. Evolución de la microestructura del PEEK durante un proceso de cristalización isotérmica estudiada mediante WAXS.

Se estudió la cristalización partiendo del estado vítreo de muestras de PEEK inicialmente amorfas a diferentes temperaturas. La figura III-9 muestra la evolución de la intensidad dispersada a ángulos altos, representada en forma tridimensional en función de  $q$  y del tiempo de cristalización  $t_c$  para la temperatura de cristalización  $T_c=433\text{K}$ . Se observa el desarrollo, para  $t_c > 6\text{min}$ , de tres picos de Bragg localizados alrededor de las posiciones  $q=1.32\text{\AA}^{-1}$ ,  $q=1.38\text{\AA}^{-1}$  y  $q=1.57\text{\AA}^{-1}$ . Pueden ser indexados como [110], [111] y [200] correspondientes a la fase ortorrómbica del PEEK.

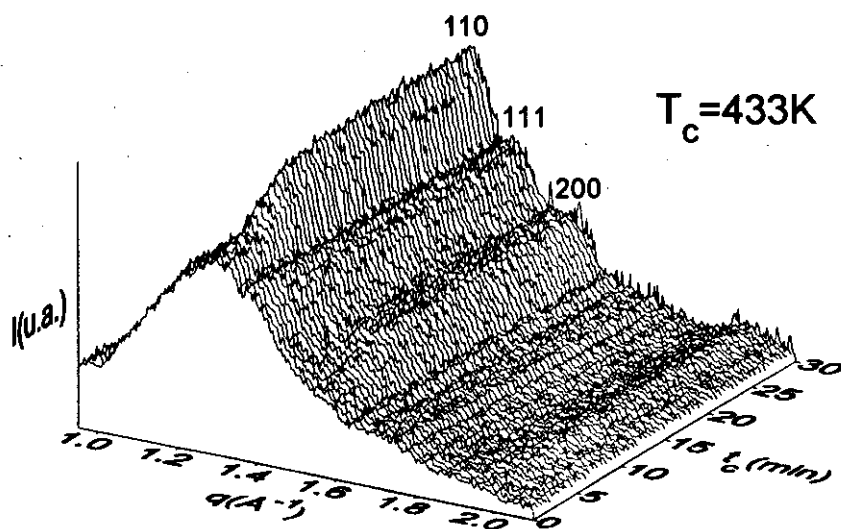
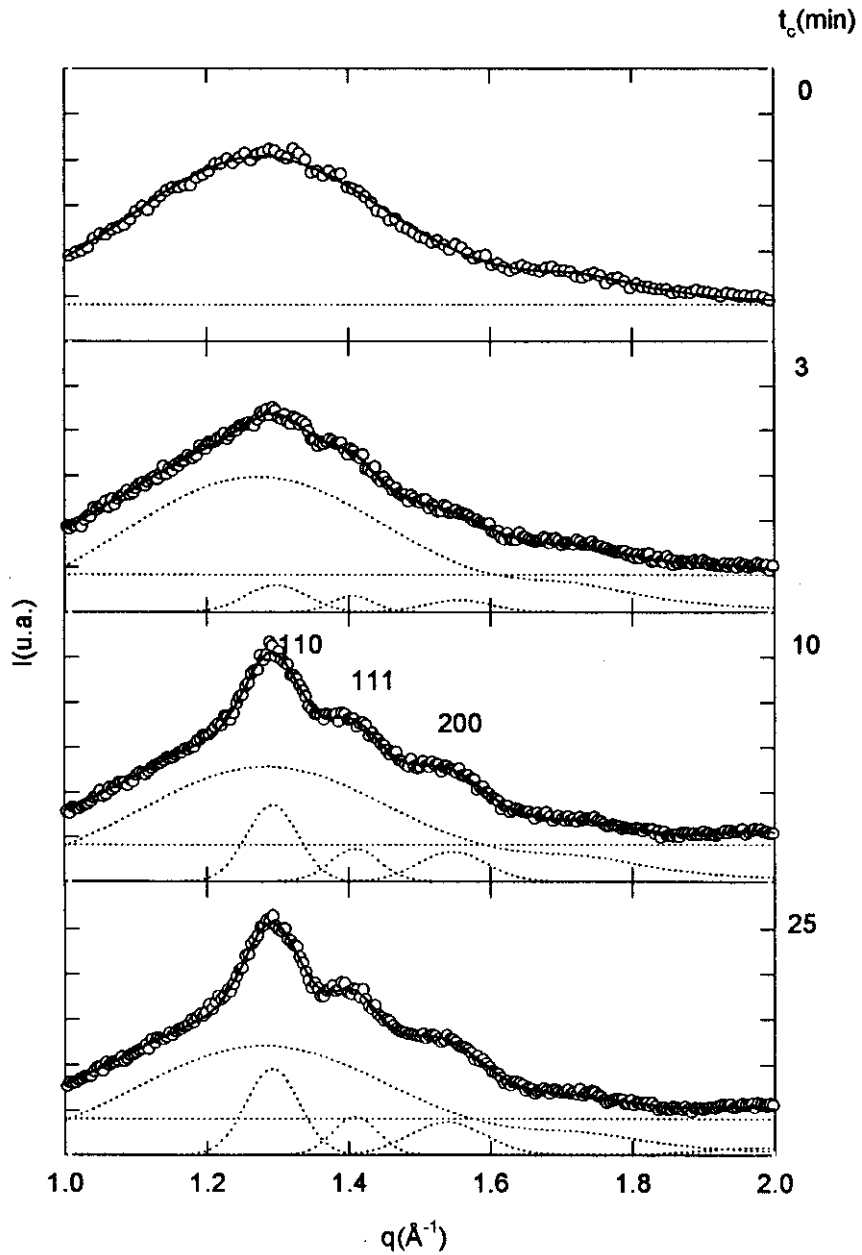


Figura III-9: Evolución en tiempo real de la intensidad de rayos X dispersada a ángulos altos en función de  $q$  y  $t_c$  para el PEEK inicialmente amorfo, a la temperatura de cristalización  $T_c=433\text{K}$ .

La cristalinidad también en este caso se calculó según el método descrito anteriormente. La forma del halo amorfo se obtuvo a partir del diagrama de dispersión de la muestra en el instante inicial del experimento. En la figura III-10 se representa una serie de diagramas de WAXS para la muestra de PEEK cristalizada a  $T_c=433\text{K}$ . En ella se presentan también las contribuciones separadas, tanto de los

picos cristalinos como del halo amorfo y el ajuste obtenido a partir de la suma de ambas contribuciones.

**T=433K**



*Figura III-10* : Intensidad de rayos X dispersada a ángulos altos en función del vector de la red recíproca  $q$ , para una muestra de PEEK cristalizada a  $T_c=433\text{K}$  para los tiempos seleccionados, indicados a la derecha. Las líneas de puntos representan el fondo continuo, los picos cristalinos y el halo amorfo. La línea continua representa la suma de todas esas contribuciones.

El valor de la cristalinidad,  $X_c$ , para las diferentes temperaturas estudiadas, en función del tiempo de cristalización está representado en la figura III-11. Como se puede ver, también para PEEK el aumento de la cristalinidad con el tiempo sigue un crecimiento sigmoidal.

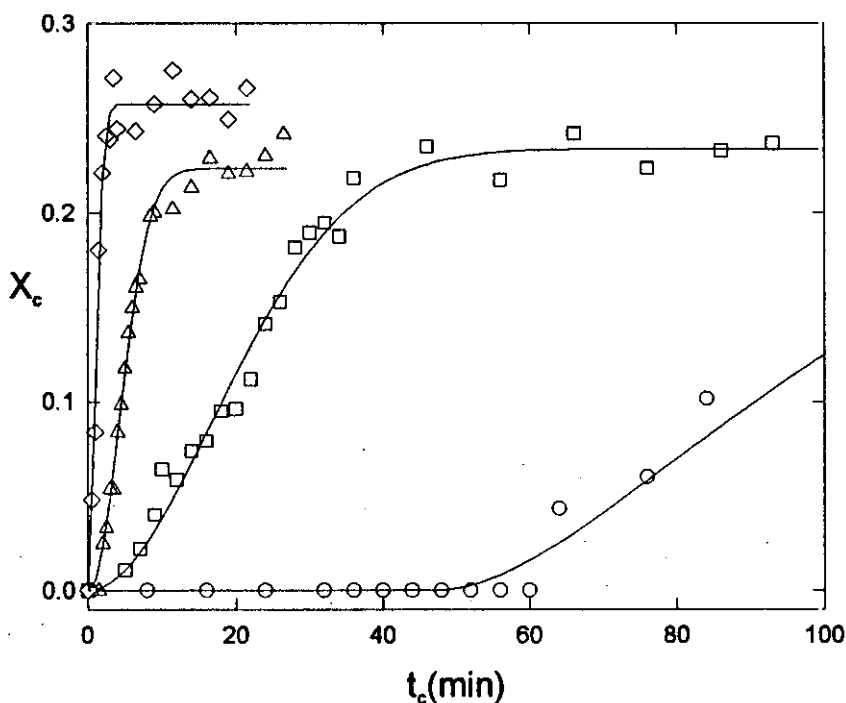


Figura III-11 : Fracción de material cristalino, obtenido a partir de las medidas de rayos X a ángulos altos para temperaturas de cristalización seleccionadas (O)  $T_c=425\text{K}$ , ( $\square$ )  $T_c=428\text{K}$ , ( $\Delta$ )  $433\text{K}$  y ( $\diamond$ )  $437\text{K}$ . La línea continua es una referencia.

Al igual que sucedía en el PEN, se observa en la figura III-11 que, cuando la temperatura de cristalización es mayor, el proceso es más rápido y además, la cristalinidad máxima alcanzada es ligeramente mayor.

### III.1.2. Experimentos de dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS).

Las funciones de correlación de los diferentes experimentos de SAXS en este trabajo fueron calculadas mediante un programa de análisis desarrollado en los laboratorios de Dupont en Estados Unidos, por el doctor B. S. Hsiao<sup>66</sup> y sus

colaboradores. El principio del cálculo está basado en una aproximación novedosa usando dos criterios en la función de interferencia para determinar los parámetros en la región de Porod. La aproximación permite la estimación continua de la constante de Porod, la corrección de la dispersión líquida y la corrección debida a la presencia de una interfase finita para series de datos obtenidos durante experimentos realizados usando radiación sincrotrón.

Está demostrado que en el límite superior de la región angular, la intensidad dispersada sigue la ley de Porod:<sup>(5,67)</sup>

$$\text{Lim}_{q \rightarrow \infty} (I_{ideal}) = \frac{K}{q^4} \quad \text{Ec. III-i}$$

Los experimentos de SAXS en este trabajo fueron realizados utilizando un haz primario de sección circular. En esta geometría<sup>5</sup> la intensidad dispersada  $I(q)$  por una muestra isotrópica tridimensional puede ser transformada en una función de intensidad unidimensional  $I_1(q)$ , mediante la corrección de Lorentz.

$$I_1(q) = cI(q)q^2 \quad \text{Ec. III-ii}$$

donde  $c$  es una constante. En este caso la función de correlación se convierte en:<sup>(7,68,69)</sup>

$$\gamma_1(r) = \left( \int_0^{\infty} I_1(q) \cos(qr) dq \right) / Q \quad \text{Ec. III-iii}$$

y el invariante puede ser definido como:

$$Q = \int_0^{\infty} I_1(q) dq \quad \text{Ec. III-iv}$$

En las expresiones III-iii y III-iv las integraciones tienen que ser realizadas en el rango  $0 \leq q \leq \infty$ . Experimentalmente esto no es posible, puesto que ambos límites están fuera de la resolución de cualquier detector. Si suponemos que nuestros límites de integración son  $q_1$  y  $q_2$  ( $q_2 > q_1$ ), las integraciones anteriores pueden ser divididas en tres partes. Por ejemplo, el invariante  $Q$ , ec. III-iv, puede ser escrito como:<sup>70</sup>

$$Q = \int_0^{q_1} I(q)q^2 dq + \int_{q_1}^{q_p} I(q)q^2 dq + \int_{q_p}^{\infty} I(q)q^2 dq \quad \text{Ec. III-v}$$

La primera integral puede ser aproximada sin mucho error, por el área de un triángulo de base  $q_1$  y altura  $I(q_1)q_1^2$ . La segunda integral es simplemente la integral numérica de los datos experimentales y por último, la tercera, puede ser obtenida mediante la ley de Porod, ec. III-i, donde  $q_p$  es el valor límite de la región de Porod, ( $q_p < q_2$ ).

Se realizaron experimentos de SAXS en las muestras de PEN y PEEK. En el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV), a la temperatura estudiada en este trabajo, la intensidad dispersada a ángulos bajos presenta un máximo de muy poca intensidad y extremadamente ancho en el rango de  $q$  estudiado,<sup>71</sup> lo que hace imposible su estudio a través del formalismo de la función de correlación.

#### III.1.2.i. Variaciones en la microestructura de PEN durante procesos de cristalización isotérmica estudiados mediante SAXS.

Simultáneamente con los experimentos de WAXS presentados anteriormente (sección III.1.1) se realizaron experimentos de dispersión de rayos X a ángulos bajos (SAXS) en las muestras de PEN.

En la figura III-12(a) se presenta la intensidad de rayos X dispersada a ángulos bajos durante un proceso de cristalización isotérmica de PEN a  $T_c=438\text{K}$ . Se observa que dicha intensidad permanece constante durante los primeros instantes del experimento tras los cuales empieza a crecer hasta que aparece un máximo alrededor de  $q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  para tiempos mayores de 20 min.

En la figura III-12 (b) está representada la evolución temporal de la intensidad dispersada a ángulos bajos, una vez que es aplicada la corrección de Lorentz, en función del vector de la red recíproca  $q$ . A partir dicha intensidad corregida, es posible la obtención del poder dispersor o invariante ( $Q$ ), (ec.III-iv) y del largo espaciado aplicando la ley de Bragg (ec.II-xxvii).



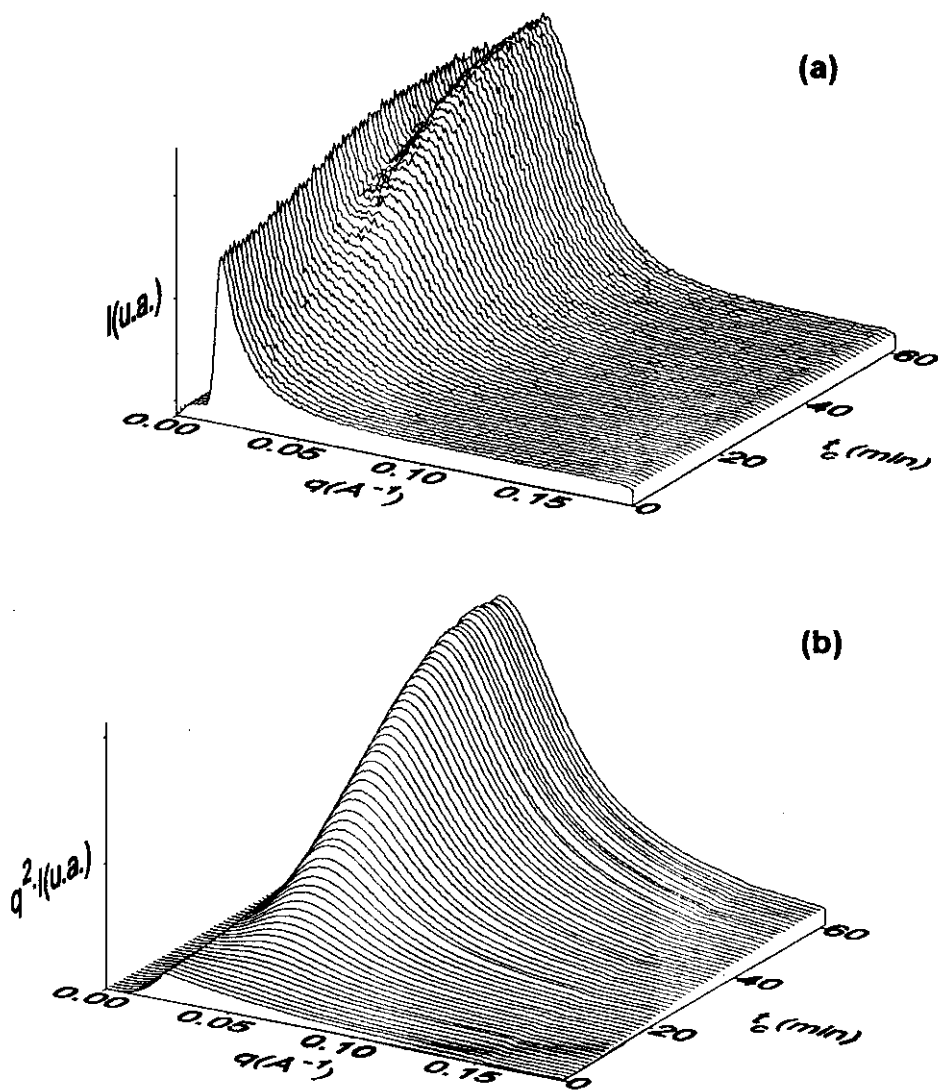


Figura III-12: (a) Intensidad dispersada a ángulos bajos por una muestra de PEN inicialmente amorfa, en función del vector de la red recíproca  $q$  y del tiempo de cristalización, a la temperatura de  $T_c=438K$ . (b) Intensidad dispersada a ángulos bajos corregida por Lorentz que corresponde a un haz primario de sección circular.

En la figura III-13 se ha representado  $Q$  en función del tiempo de cristalización para diferentes temperaturas. Debido al dispositivo experimental, no fue posible la determinación del valor absoluto de dicha cantidad. Sin embargo, es muy útil con criterios comparativos.

A partir de la intensidad de SAXS corregida por Lorentz se puede extraer el valor del largo espaciado,  $L_b$ , mediante la simple aplicación de la ley de Bragg

(ec.II-xxvii ). Los valores obtenidos para las diferentes temperaturas de cristalización en función del tiempo están representados en la figura III-14.

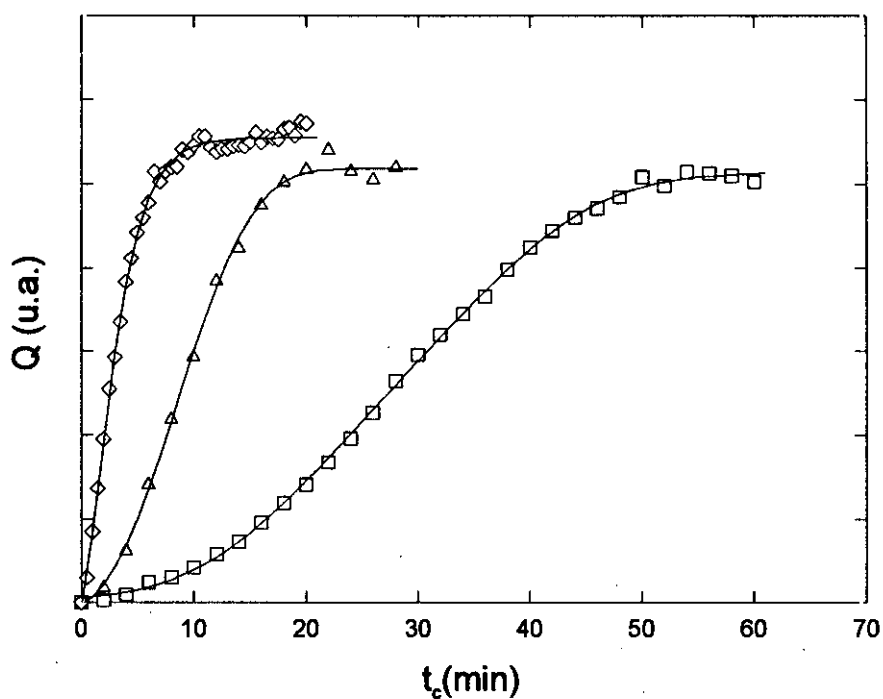


Figura III-13: Variación del poder dispersor o invariante Q en PEN, en función del tiempo de cristalización para diferentes temperaturas. ( $\square$ )  $T_c=438\text{K}$ , ( $\Delta$ )  $T_c=448\text{K}$  y ( $\diamond$ )  $T_c=523\text{K}$ .

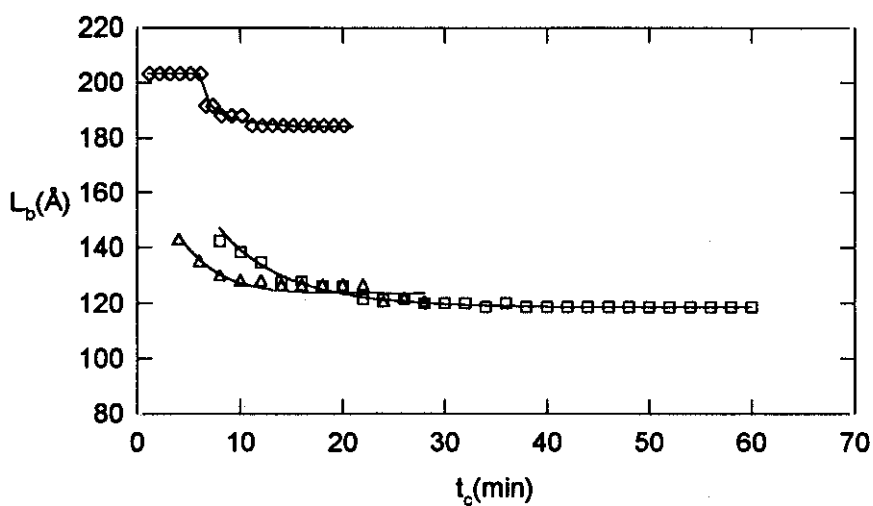


Figura III-14: Valor del largo espaciado en función del tiempo de cristalización calculado según la ley de Bragg, para el PEN a diferentes temperaturas. ( $\square$ )  $T_c=438\text{K}$ , ( $\Delta$ )  $T_c=448\text{K}$  y ( $\diamond$ )  $T_c=523\text{K}$ .

Para las temperaturas de cristalización bajas ( $T_c=438\text{K}$  y  $T_c=448\text{K}$ ), el largo espaciado alcanza un valor final similar ( $L_b \approx 120\text{\AA}$ ). Además, se observa que durante el tiempo inicial del proceso de cristalización el valor de  $L_b$  disminuye. Sin embargo, cuando la cristalización se produce a temperatura considerablemente más alta, ( $T_c=513\text{K}$ ) el valor final del largo espaciado alcanzado es más alto ( $L_b \approx 180\text{\AA}$ ). En este caso el valor máximo de cristalinidad alcanzado, (figura III-8), también es ligeramente mayor.

Además de la mera aplicación de la ley de Bragg, los diagramas de SAXS fueron estudiados mediante el formalismo de la función de correlación que fue descrito anteriormente. A partir de ella, aplicando las correcciones señaladas, obtenemos la evolución de la función de correlación en función del tiempo durante el experimento de cristalización isotérmica (figura III-15).

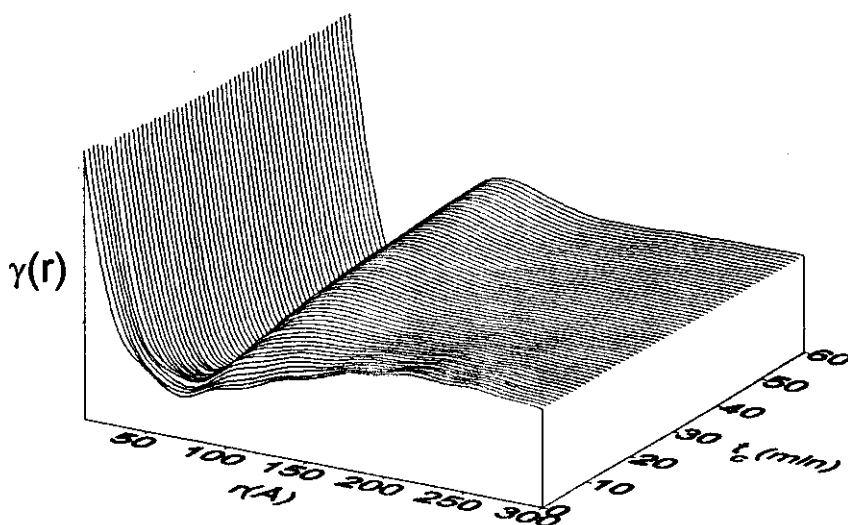


Figura III-15: Evolución de la función de correlación del PEN calculada a partir de la evolución de la intensidad dispersada a ángulos bajos para un proceso de cristalización a  $T_c=438\text{K}$ .

Gracias a este formalismo, es posible calcular parámetros morfológicos como el largo espaciado  $L$ , tanto a partir del primer máximo de la función de correlación ( $L_c^M$ ), como a partir del primer mínimo ( $L_c^m$ ). Estos valores vienen representados en la figura III-16 (a). En esta figura se observa que, en el caso de las temperaturas  $T_c=438\text{K}$  y  $T_c=448\text{K}$ , se obtienen valores similares para valores

de  $t_c$  altos. No obstante, para valores pequeños de  $t_c$ , se observa que el largo espaciado es algo mayor para la  $T_c$  menor. Sin embargo, cuando la muestra es cristalizada a una temperatura muy superior ( $T_c=513K$ ), el valor obtenido tanto de  $L_c^M$  como de  $L_c^m$  es mayor que el obtenido para las temperaturas más bajas comentadas anteriormente.

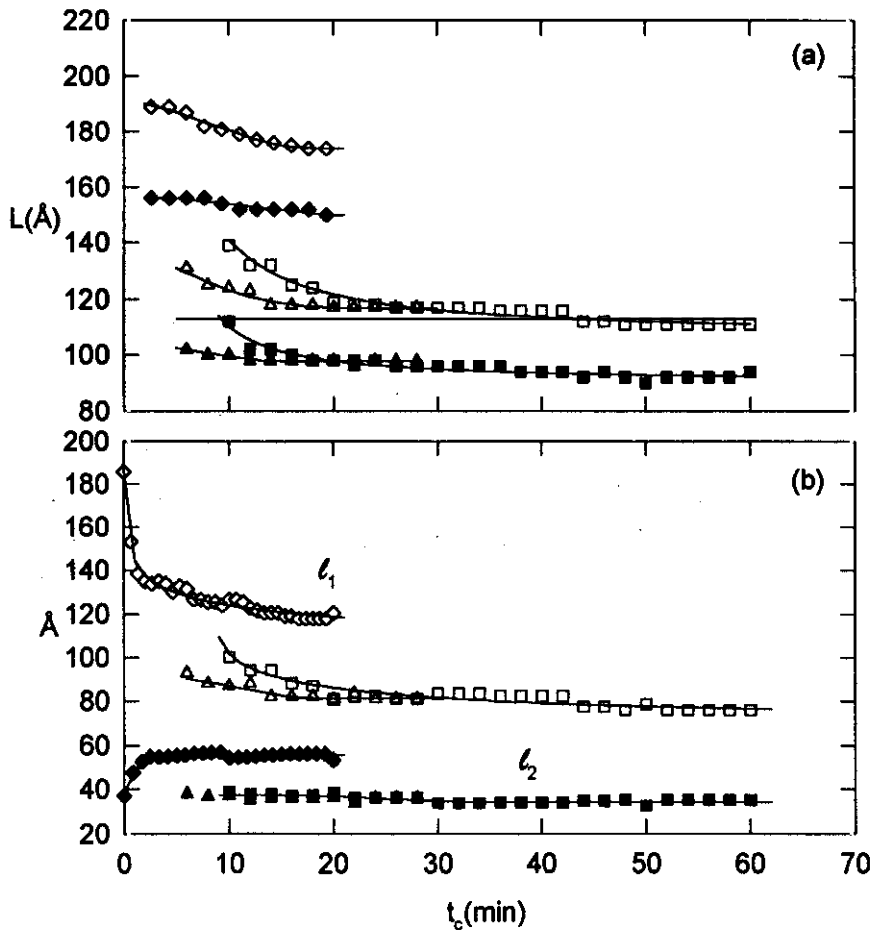


Figura III-16: (a) Variación de los largos espaciados obtenidos a partir de la función de correlación. Los símbolos indican las diferentes temperaturas de cristalización. ( $\square$ )  $T_c=438K$ , ( $\Delta$ )  $T_c=448K$  y ( $\diamond$ )  $T_c=523K$ . Los símbolos blancos indican el valor del largo espaciado obtenido a partir del primer máximo de la función de correlación ( $L_c^M$ ) y los símbolos negros, el valor del largo espaciado obtenido a partir del primer mínimo de dicha función ( $L_c^m$ ). (b) Espesores medios de la dos fases presentes en los apilamientos de laminillas en PEN. Los símbolos blancos indican  $l_1$  y los negros  $l_2$  para las mismas temperatura que en (a).

Durante los primeros instantes de cristalización, cuando el máximo de dispersión está formándose, se observa que el valor derivado de los largos espaciados decrece.

También a partir de la función de correlación y según se detalló anteriormente, se pueden obtener los espesores medios de las dos fases que forman parte de los apilamientos de laminillas. Estos valores están representados en la figura III-16(b), en función del tiempo, para diferentes temperaturas de cristalización.

### III.1.2.ii. Variaciones en la microestructura de PEEK durante procesos de cristalización isotérmica estudiados mediante SAXS.

Igual que para el PEN, se realizaron en PEEK experimentos de SAXS simultáneamente con los experimentos de WAXS presentados anteriormente.

En la figura III-17 (a) se presenta la intensidad de rayos X dispersada a ángulos bajos durante un proceso de cristalización isotérmica a  $T_c=433\text{K}$ . La intensidad va creciendo durante los primeros instantes del experimento de cristalización. Para tiempos de cristalización mayores de unos 6 minutos presenta un máximo alrededor de  $q = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ .

En la figura III-17 (b) está representada la evolución temporal de la intensidad corregida por Lorentz, en función del vector de la red recíproca  $q$ .

En la figura III-18 se ha representado la variación del invariante ( $Q$ ) en función del tiempo para diferentes temperaturas de cristalización.

Al igual que sucedía en el caso del PEN, la evolución de  $Q$  muestra la misma tendencia que la cristalinidad. Cuanto más pequeño es el sobrecalentamiento ( $T_c-T_g$ ), más lento es el proceso.

Independientemente de la temperatura de cristalización, se obtiene un mismo valor final del largo espaciado por aplicación directa de la ley de Bragg (ec. II-xxvii). Este valor es  $L_b \sim 112 \text{ \AA}$ , excepto para  $T_c=425\text{K}$ . A esta temperatura el proceso de cristalización es tan lento que no se observó un pico definido a ángulos bajos durante el tiempo de cristalización.

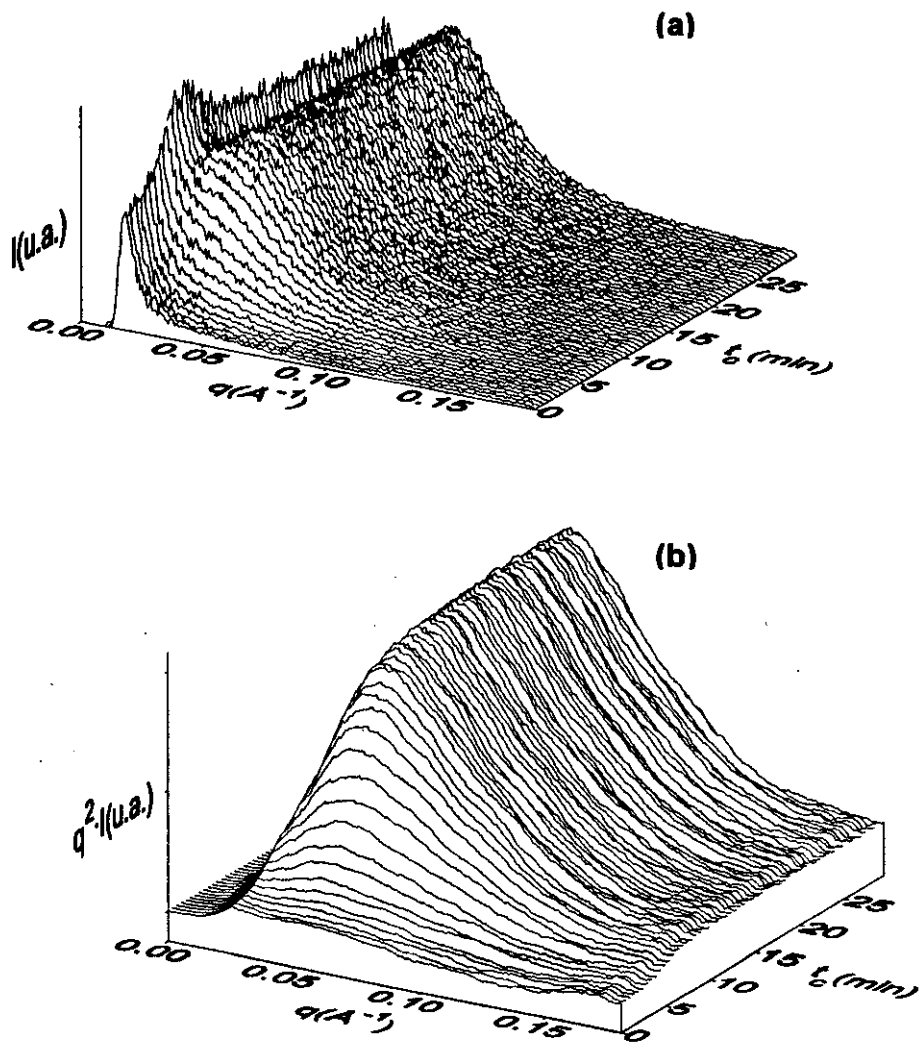


Figura III-17: (a) Intensidad dispersada a ángulos bajos por una muestra de PEEK inicialmente amorfa, en función del vector de la red recíproca  $q$  para diferentes tiempos de cristalización, a la temperatura de cristalización de  $T_c=433\text{K}$ . (b) Intensidad dispersada a ángulos bajos por una muestra de PEEK inicialmente amorfo corregida por Lorentz que corresponde a la geometría de sección circular del haz primario.

También en este caso, los diagramas de SAXS fueron estudiados mediante el formalismo de la función de correlación, según se describió anteriormente. La figura III-19 muestra la evolución de la función de correlación en función del tiempo durante el experimento de cristalización isotérmica.

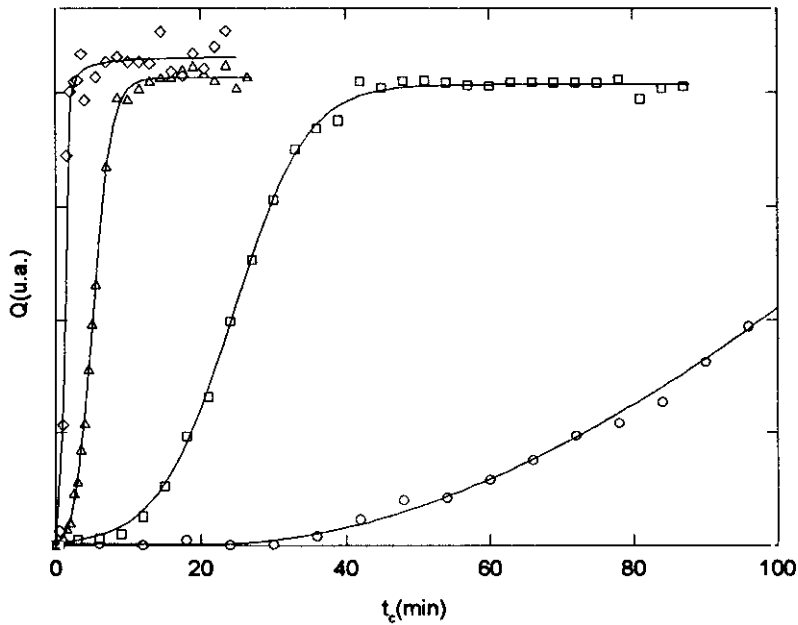


Figura III-18: Variación del poder dispersor o invariante  $Q$  para una muestra de PEEK, en función del tiempo de cristalización para diferentes temperaturas. (O)  $T_c=425K$ , (□)  $T_c=428K$ , (Δ)  $T_c=433K$  y (◇)  $T_c=437K$ .

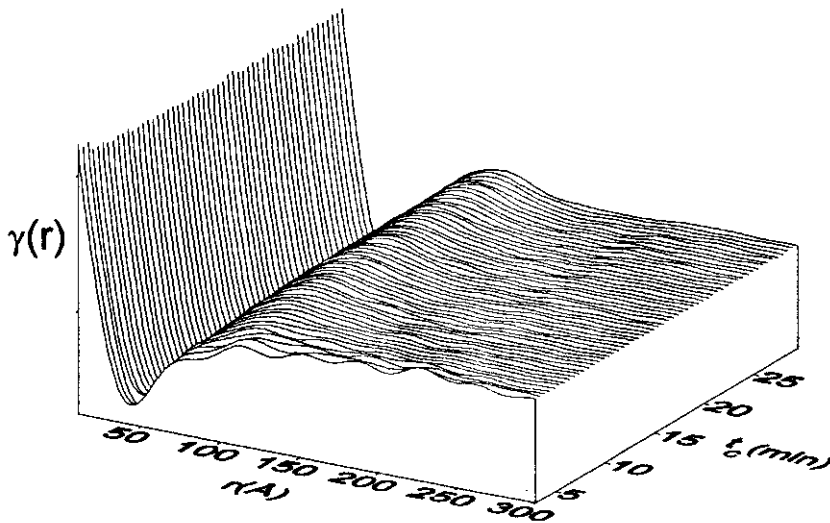


Figura III-19: Evolución de la función de correlación calculada a partir de la evolución de la intensidad dispersada a ángulos bajos para un proceso de cristalización de PEEK a  $T_c=433K$ .

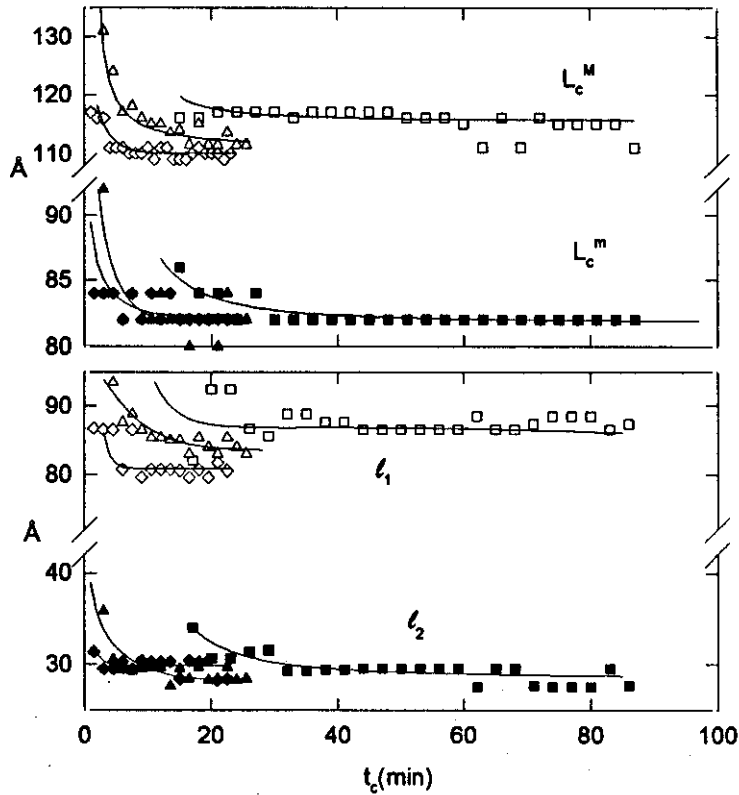


Figura III-20: (a) Variación de los largos espaciados obtenidos a partir de la función de correlación para diferentes temperaturas de cristalización. ( $\square$ )  $T_c=428$ K, ( $\Delta$ )  $T_c=433$ K y ( $\diamond$ )  $T_c=437$ K. Los símbolos blancos indican el valor del largo espaciado obtenido a partir del primer máximo de la función de correlación ( $L_c^M$ ) y los símbolos negros, el valor del largo espaciado obtenido a partir del primer mínimo de dicha función ( $L_c^m$ ). (b) Espesores medios de las dos fases presentes en los apilamientos de laminillas. Los diferentes símbolos corresponden a las mismas temperaturas que (a).

Los parámetros morfológicos como el largo espaciado  $L$ , tanto a partir del primer máximo de la función de correlación ( $L_c^M$ ), como a partir del primer mínimo ( $L_c^m$ ) vienen representados en la figura III-20 (a).

En esta figura se observa que, para ambos largos espaciados, se obtiene un valor final muy similar independientemente de la temperatura de cristalización. No obstante, se observa una ligera tendencia de valores más bajos cuanto más alta es la temperatura de cristalización. Durante los primeros instantes de cristalización, cuando empieza a desarrollarse un máximo en los diagramas de SAXS, se observa que el valor de los largos espaciados decrece.



También a partir de la función de correlación y según se detalló anteriormente, se pueden obtener los espesores medios de las dos fases que forman parte los apilamientos de laminillas. Estos valores están representados en la figura III-20(b) en función del tiempo de cristalización para diferentes temperaturas de cristalización.

### III.1.3. Discusión.

#### III.1.3.i. Primeros estadios de cristalización.

En los experimentos realizados en muestras de PEN y de PEEK, se observa que el proceso de cristalización se ralentiza cuanto más baja es la temperatura de cristalización. Esta temperatura también influye en el valor finalmente alcanzado de cristalinidad. Cuanto más baja es  $T_c$ , menor es el valor de la cristalinidad.

En las figuras III-13 y III-18 se observa que la evolución de  $Q$ , con el tiempo de cristalización, tanto en el caso del PEN como en el del PEEK, muestra la misma tendencia cualitativa que la cristalinidad (figuras III-8 y III-11 respectivamente). Cuanto más baja es la temperatura de cristalización, más lento es el proceso. Sin embargo, existe una diferencia muy importante entre ambas evoluciones, que es más apreciable cuanto más lento es el proceso.

En el caso del PEN, por ejemplo, a pesar de que se trata de procesos rápidos, a la temperatura de cristalización de  $T_c=438K$  se observa que la intensidad dispersada a ángulos bajos crece prácticamente desde el primer instante. Más concretamente, se observa que el valor de  $Q$  empieza a crecer a tiempos más cortos que el valor de la cristalinidad  $X_c$ . La cristalinidad observada por WAXS permanece igual a cero hasta  $t_c=6min$  aproximadamente. Sin embargo el valor de  $Q$  empieza a crecer desde el primer minuto de experimento. Esto indica la existencia de un orden a larga escala antes de que aparezca el orden cristalino. Este hecho ha sido observado recientemente en algunos sistemas<sup>(72-74)</sup> y también es apreciable para PEEK (figuras III-11 y III-18). También aquí se observa un desfase entre el crecimiento de  $X_c$  y  $Q$ , más apreciable cuanto más lento es el proceso.

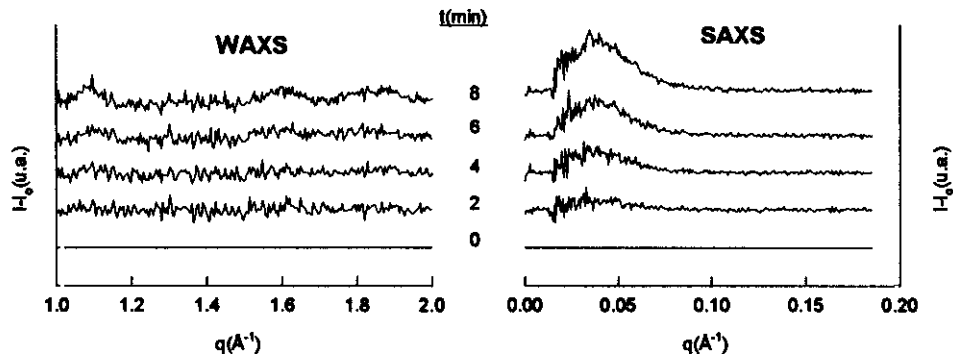


Figura III-21: Evolución de la intensidad dispersada a ángulos altos y bajos por una muestra de PEN para diferentes tiempos de cristalización a la temperatura de  $T_c=438K$  una vez es sustraído la intensidad dispersada por la muestra amorfa.

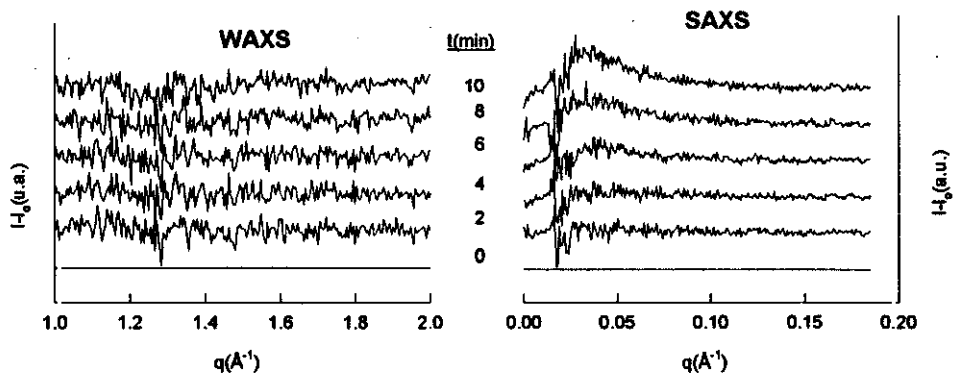


Figura III-22: Evolución de la intensidad dispersada a ángulos altos y bajos por una muestra de PEEK para diferentes tiempos de cristalización a la temperatura de  $T_c=428K$  una vez es sustraído la intensidad dispersada por la muestra amorfa.

Si observamos por ejemplo el caso de  $T_c=425K$ , la cristalinidad observada por WAXS permanece igual a cero hasta  $t_c=60min$  aproximadamente. Pero se observa que el valor de  $Q$  empieza a crecer antes de  $t_c=40min$ . Esto indica la existencia de un orden a larga escala antes de que aparezca el orden cristalino.

Las figuras III-21 y III-22 muestran los diagramas de WAXS y SAXS en los primeros estadios del proceso de cristalización para PEN y PEEK a  $T_c=438K$  y  $T_c=428K$  respectivamente, habiéndole sustraído la intensidad dispersada para  $t_c=0$ , esto es, la correspondiente a la muestra amorfa.

Como se puede observar, en ambos casos aparece un exceso de intensidad dispersada en los diagramas de SAXS antes de la incipiente aparición de los máximos de Bragg a ángulos altos que indican la aparición de cristales.

Efectos similares ya habían sido observados recientemente en PET<sup>73</sup> y PEKK,<sup>31</sup> polímeros con flexibilidad molecular similar a la del PEN y a la del PEEK y ha sido relacionado con un proceso de separación de fases gobernado por un mecanismo de descomposición espinodal. Hay indicios de que el mismo efecto es válido para polímeros con flexibilidad mucho mayor como son las poliolefinas.<sup>74</sup>

### III.1.3.ii. Cristalización primaria.

Tras un tiempo de inducción en el que, como se ha señalado anteriormente, se producen fluctuaciones de densidad electrónica visibles mediante SAXS, aparecen en los diagramas de dispersión de ángulos altos de las tres series de muestras estudiadas, superpuestos al halo amorfo, los máximos de Bragg que reflejan la existencia de estructuras ordenadas. La aparición de estos máximos en la intensidad de WAXS va acompañada de una clara evolución del máximo en intensidad dispersada a ángulos bajos, indicando la presencia de una periodicidad también a una escala mayor. Es durante este periodo, cuando se desarrollan superestructuras: en este caso, esferulitas. Se sabe que estas esferulitas están formadas por apilamientos de laminillas. Éstos a su vez están compuestos por regiones cristalinas y regiones amorfas intercaladas. Existe abundante base experimental que demuestra que estos apilamientos, en el caso de PEEK, no cubren toda la muestra, sino que están separados entre sí por amplias zonas amorfas ('liquid pockets').<sup>(75-77)</sup>

A partir de las funciones de correlación por sí solas, no es posible asignar cuál de los dos espesores calculados es el que corresponde al espesor medio de las laminillas cristalinas y cuál corresponde al de las zonas amorfas interlaminares.

Para PEEK, por ejemplo, existen en la bibliografía los dos criterios, es decir, suponer que el valor menor corresponde al espesor medio de las laminillas cristalinas<sup>(13,78)</sup> y el caso contrario,<sup>8</sup> es decir que el valor mayor calculado corresponde al espesor de la fase cristalina. En nuestro caso, tanto para PEN como para PEEK, asignaremos el espesor mayor ( $l_1$ ) al espesor medio de las laminillas cristalinas, mientras que el menor ( $l_2$ ), según nuestro modelo corresponderá al espesor medio de la fase amorfa interlamina. A continuación se exponen las razones más importantes para esta elección.

- A partir de los valores  $l_1$  y  $l_2$ , podemos calcular las fracciones lineales de las fases 1 y 2 en el interior de los apilamientos de laminillas,  $X_1^L = l_1 / (l_1 + l_2)$  y  $X_2^L = l_2 / (l_1 + l_2)$ . En el caso de PEN, se obtiene los valores finales de  $X_1^L \geq 0.65$  y  $0.35 \geq X_2^L$  para todas las temperaturas. Dicho esto, queda claro que si la asignación fuese  $l_c = l_2$  se obtendrían valores de cristalinidad en los apilamientos prácticamente iguales al valor de la cristalinidad en volumen, lo cual no tiene sentido. Para PEEK se cumple  $X_1^L \geq 0.75$  y  $0.35 \geq X_2^L$ .
- En PEEK, micrografías realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión en películas delgadas revelan que el espesor medio de las laminillas cristalinas es aproximadamente 80Å.<sup>(76,79)</sup>

Como se observa en las figuras III-16 (a), III-16 (b), III-20 (a) y III-20(b), tanto los valores de los largos espaciados como los del espesor de la laminilla cristalina decrecen bruscamente durante el proceso de cristalización primaria. Este efecto se ha observado en otros materiales<sup>(14,80)</sup> y se han propuesto algunos modelos para interpretar este hecho. El más significativo, es el denominado modelo de inserción de laminillas<sup>(13,14)</sup> que se ha ilustrado en el esquema III-2 (a). Según este modelo, las zonas amorfas en los apilamientos de laminillas formados inicialmente son relativamente grandes, de modo que, a medida que el tiempo de cristalización aumenta, es posible la formación de nuevas laminillas más finas entre las ya existentes en un apilamiento. Este modelo proporciona una explicación para el descenso en el largo espaciado y en el espesor de las laminillas cristalinas. Sin

embargo es inconsistente con el hecho de que el espesor de la fase amorfa permanece constante (figuras III-16(b) y III-20 (b)).

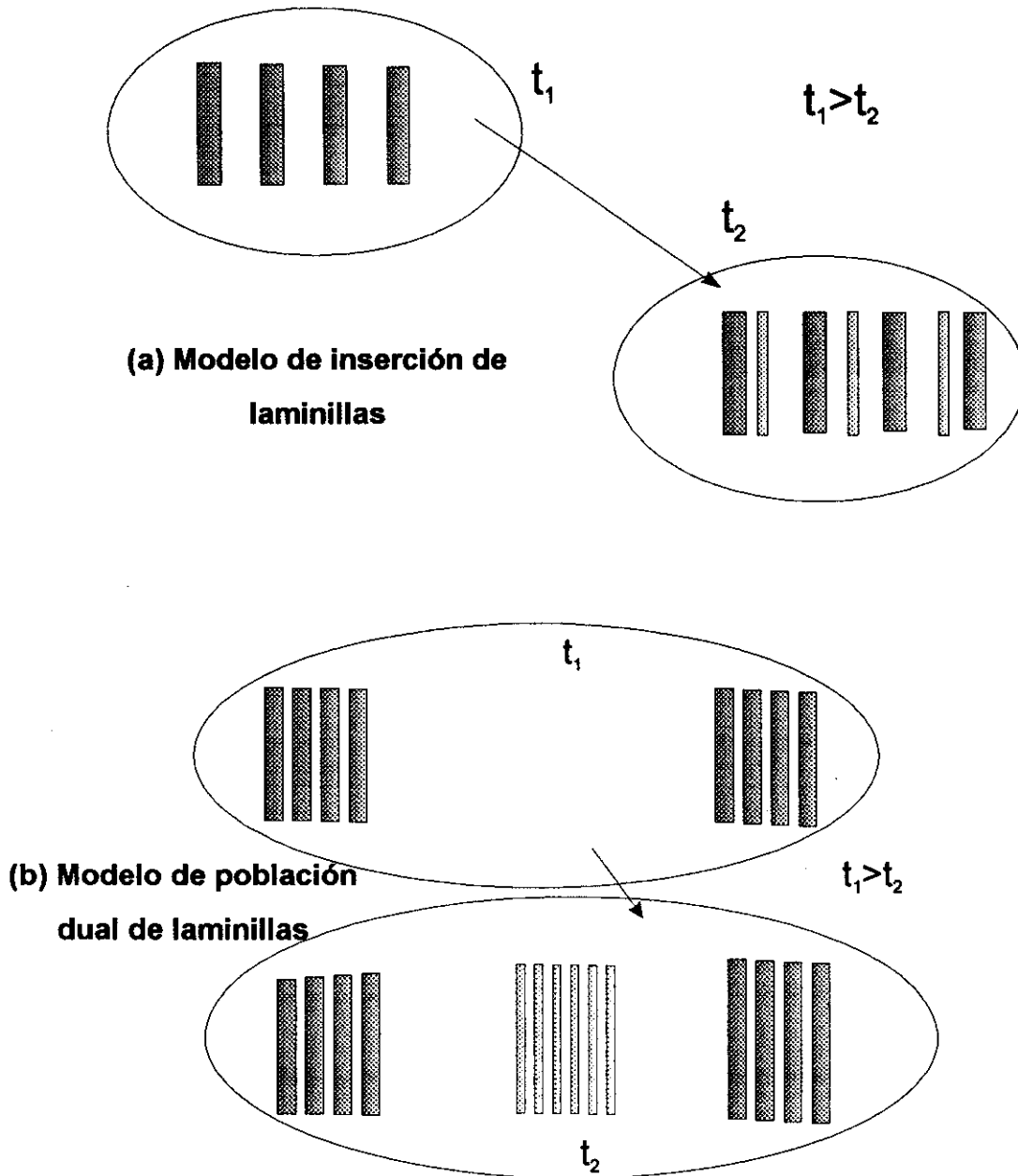
Un modelo alternativo es el llamado modelo de los apilamientos duales. Este modelo fue propuesto inicialmente por Basset, Olley y Al Raheil,<sup>81</sup> basándose en la observación de la microestructura mediante microscopía electrónica de transmisión. Estos autores sugieren que hay, coexistiendo en las esferulitas, dos poblaciones de apilamientos de laminillas con diferentes espesores en sus fases. De acuerdo con este modelo, las laminillas más finas están separadas de las laminillas más gruesas. Este modelo es consistente con nuestros datos. Durante la cristalización primaria se forman los apilamientos de laminillas más gruesas y durante la secundaria, crecen nuevos apilamientos de laminillas más finas en las zonas amorfas entre los apilamientos. Este modelo está representado en el esquema III-2 (b).

Nos concentramos ahora en el estudio de la evolución de los parámetros obtenidos. Un aspecto importante de los parámetros morfológicos obtenidos es el hecho de que los valores para el largo espaciado no coinciden. Esto es  $L_b > L_c^M > L_c^m$ , tanto para PEEK como para PEN. Sin embargo, para un sistema bifásico perfecto deberían ser idénticos.<sup>17</sup> Cálculos teóricos existentes en la bibliografía<sup>19</sup> indican que se cumple  $L_c^M > L_c^m$  cuando la fase de mayor espesor tiene una distribución de tamaños más ancha que la fase de espesor menor.

El valor del largo espaciado decrece bastante (figuras III-14 y III-20) durante el proceso que denominamos cristalización primaria, en el que tanto la cristalinidad como el invariante crecen de forma rápida. Este efecto se observa con claridad en el caso del PEN para todas las temperaturas estudiadas y es también visible, aunque no tan claramente, en PEEK para las temperaturas más altas. Este efecto puede ser atribuido a varios motivos. Algunos autores han sugerido que, esta disminución podría ser debida a la inserción de laminillas entre las que ya existen en el interior de los apilamientos de laminillas. Según este modelo, el largo espaciado decrece durante la inserción de las laminillas secundarias. Sin embargo, existe otra magnitud que debería disminuir y es el espesor de las zonas amorfas

interlaminares. Como se observa en la figura III-20(b), no sucede así, sino que el valor del espesor de la zona amorfa interlaminares ( $l_2$ ) permanece constante e incluso crece con el tiempo de cristalización para algunas temperaturas. Otra razón muy importante para descartar este modelo de inserción de laminillas, tiene que ver con el aspecto dinámico de las cadenas que se encuentran en las zonas amorfas interlaminares y que se detallará más adelante.

El modelo de apilamientos duales, es bastante adecuado para describir bastante bien los resultados experimentales aquí obtenidos. Cuando el material es completamente amorfo, se producen las fluctuaciones de densidad a las que nos hemos referido en el apartado anterior. Es aquí cuando comienza el proceso de cristalización. En estas condiciones, la fase amorfa no sufre ninguna restricción. En estas condiciones, se forman los apilamientos de laminillas más gruesas (apilamientos primarios). A medida que la esferulita se va abriendo y estos apilamientos van creciendo, comienzan a aparecer entre los apilamientos grandes zonas amorfas ('liquid pockets'). En estas zonas amorfas, las cadenas están, en cierto modo, restringidas por la presencia lejana de cristales aunque todavía presentan movilidad suficiente para formar nuevas laminillas. Debido a las restricciones espaciales y dinámicas, el espesor de estas nuevas laminillas, sin embargo, no puede ser tan grande como el de las laminillas en los apilamientos primarios. Por ello, los apilamientos formados en las amplias zonas amorfas interlaminares (apilamientos secundarios), tienen un largo espaciado menor. Mediante los experimentos de SAXS, el valor observado es el valor promedio del largo espaciado. Es lógico que este valor disminuya a medida que van apareciendo estos apilamientos secundarios. Según este modelo, por tanto, las laminillas cristalinas con un espesor muy diferente están formando parte de apilamientos separados. En el esquema III-2(b) está representado este modelo.



*Esquema III-2 : (a) Representación esquemática del modelo de inserción de laminillas Arriba, observamos un apilamiento de laminillas primarias. Cuando el tiempo de cristalización avanza, según este modelo aparecen nuevas laminillas más finas (llamadas laminillas secundarias) entre las primarias ya existentes. (b) Modelo de distribución dual de apilamientos de laminillas cristalinas.*

Para cuantificar de algún modo las distintas regiones en la muestra, definimos las siguientes magnitudes:

- $X_s(t)$ : Fracción de material incluido en las esferulitas en el instante  $t$ .
- $X_L(t)$ : Fracción de material que se encuentra formando parte de un apilamiento de laminillas.
- $X_{cL}(t)$ : Fracción cristalina en los apilamientos de laminillas.

La cristalinidad lineal, esto es, la cristalinidad en los apilamientos de laminillas puede ser estimada a partir de los espesores medios de las laminillas cristalinas y la fase amorfa interlaminar respectivamente según se indicó anteriormente. Más concretamente, en este caso:  $X_{cL}=l_c/(l_c+l_a)$  y  $X_{aL}=l_a/(l_c+l_a)$ . En la figura III-23-(c) está representada, para PEN a la temperatura de cristalización de  $T_c=438K$ , la fracción cristalina en los apilamientos, en función del tiempo de cristalización. Se observa que esta fracción decrece inicialmente, exactamente en el mismo intervalo en el que también decrece el largo espaciado. Este hecho corrobora el modelo propuesto anteriormente, si consideramos que a medida que aparecen apilamientos secundarios, las laminillas cristalinas son más delgadas y por tanto, en promedio, la cristalinidad lineal decrece.

La cristalinidad medida por WAXS, puede expresarse, de acuerdo con la nomenclatura anterior como:

$$X_c = X_s \cdot X_L \cdot X_{cL} \quad \text{Ec. III-vi}$$

y el poder dispersor o invariante  $Q$  vendrá dado por:<sup>4</sup>

$$Q = X_s \cdot X_L \cdot X_{cL} \cdot (1 - X_{cL}) \cdot \Delta\rho^2 \quad \text{Ec. III-vii}$$

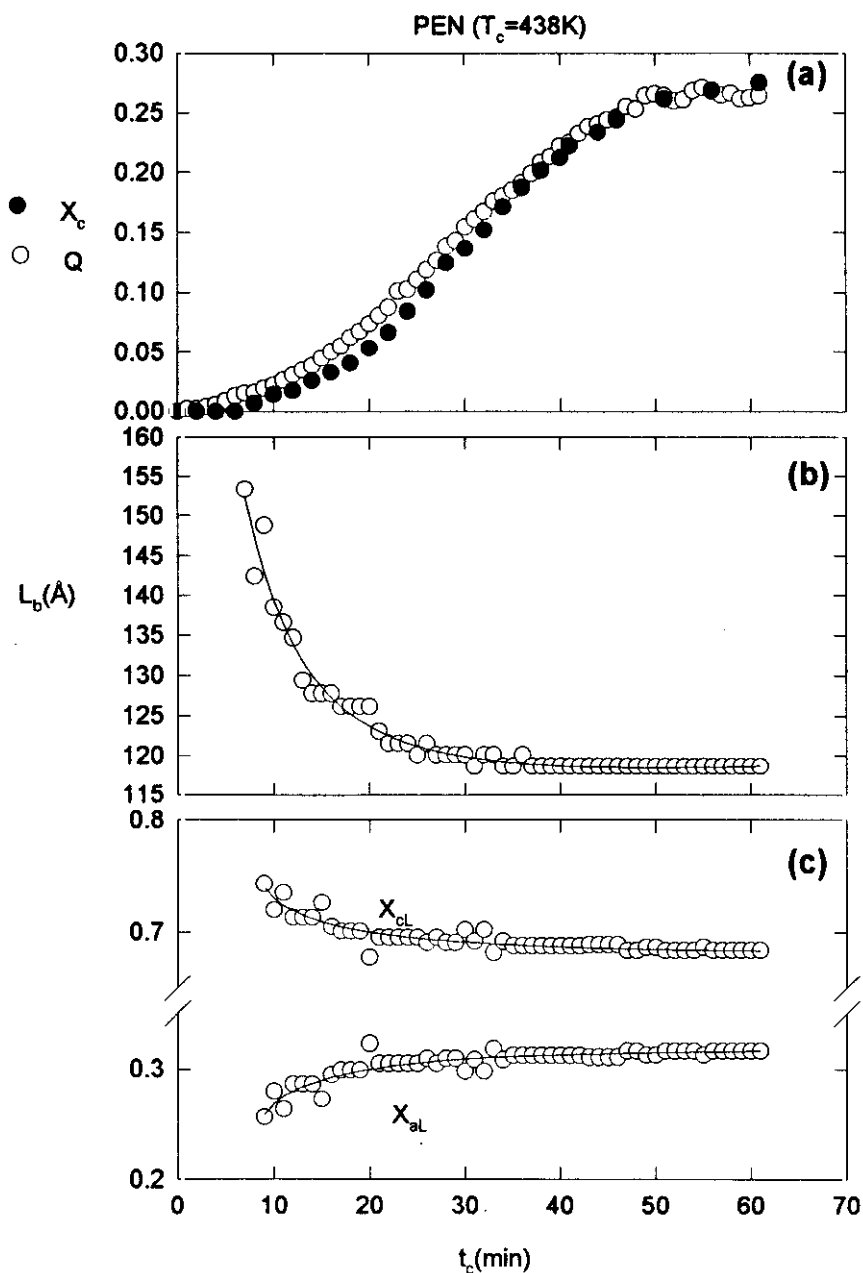
La dependencia de  $X_c$  con el tiempo viene a través del crecimiento de las esferulitas, que según la teoría de Avrami:<sup>82</sup>

$$X_s = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad \text{Ec. III-viii}$$

En la ec. III-viii  $k$  es una constante y  $n$  es una variable que depende de la geometría siendo 3 en el caso de crecimiento de unidades esféricas tridimensionales. Durante el proceso de cristalización primaria  $X_s$  varía desde 0 a 1.



Durante los primeros instantes de este régimen,  $X_s$ ,  $X_{cL}$  y  $X_L$  varían. Tanto  $X_c$  como  $Q$  son proporcionales a  $X_s$  y  $X_L$ .



**Figura III-23 :** (a) Evolución de la cristalinidad y del invariante para PEN inicialmente amorfo, a la temperatura de cristalización de  $T_c=438K$ . (b) Variación del largo espaciado con el tiempo de cristalización a esta misma temperatura y (c) fracciones promedio amorfa y cristalina en los apilamientos de laminillas.

Sin embargo, la dependencia con la cristalinidad en los apilamientos es diferente. Mientras que la cristalinidad es proporcional a  $X_{cL}$ , el invariante lo es al producto de dicha fracción, por la fracción de material amorfo en los apilamientos, esto es  $1-X_{cL}$ .

La distinta dependencia hace que, durante el instante inicial de la cristalización primaria, cuando las fracciones lineales tanto de fase amorfa como cristalina varían, se observe una ligera desviación entre el valor relativo del invariante y el de la cristalinidad. Este hecho se puede observar en la figura III-23(a).

De acuerdo con nuestra interpretación de los resultados obtenidos, durante los primeros instantes del proceso de cristalización primaria, se forman apilamientos de laminillas llamados primarios. A continuación, en las zonas amorfas entre apilamientos, se forman nuevos apilamientos. Sin embargo, las restricciones espaciales y dinámicas que sufren las cadenas en esta fase, hacen que las laminillas cristalinas en estos nuevos apilamientos sean más estrechas.

### **III.1.3.iii. Cristalización secundaria.**

Cuando las esferulitas chocan unas contra otras, no queda zona amorfa libre de restricciones y por ello no es posible el aumento de los apilamientos primarios. Sin embargo, como se observa en las figuras III-5, III-8 y III-11, la cristalinidad continúa creciendo de manera muy lenta debido al aumento de apilamientos secundarios en las zonas amorfas restantes.

Durante el proceso de cristalización primaria, el invariante y la cristalinidad crecen prácticamente a la vez, salvo en los primeros instantes, como ya se ha comentado anteriormente. Sin embargo, una vez que ambas magnitudes alcanzan el valor máximo en la curva sigmoideal y comienza el periodo de cristalización secundaria, el comportamiento de  $X_c$  comienza a diferir del que presenta  $Q$ . Es en esta zona donde aparece una diferencia importante entre el comportamiento de  $Q$  y de  $X_c$ . En todos los casos que se han presentado, tras el rápido crecimiento de la cristalinidad, característico de la cristalización primaria, el valor sigue creciendo ligeramente en el régimen denominado de cristalización secundaria. Sin embargo,

el invariante crece de modo más lento en esta zona. Como ejemplo, en las figuras III-23 (a) y III-24(a) se muestra la variación de la cristalinidad con la del invariante para el PEN y el PEEK respectivamente. Se observa que la cristalinidad, durante el proceso de cristalización secundaria, crece de manera algo más acusada que el invariante.

También hemos de señalar que durante este proceso de cristalización secundaria, el largo espaciado, representado en las figuras III-23(b) y III-24(b) permanece constante.

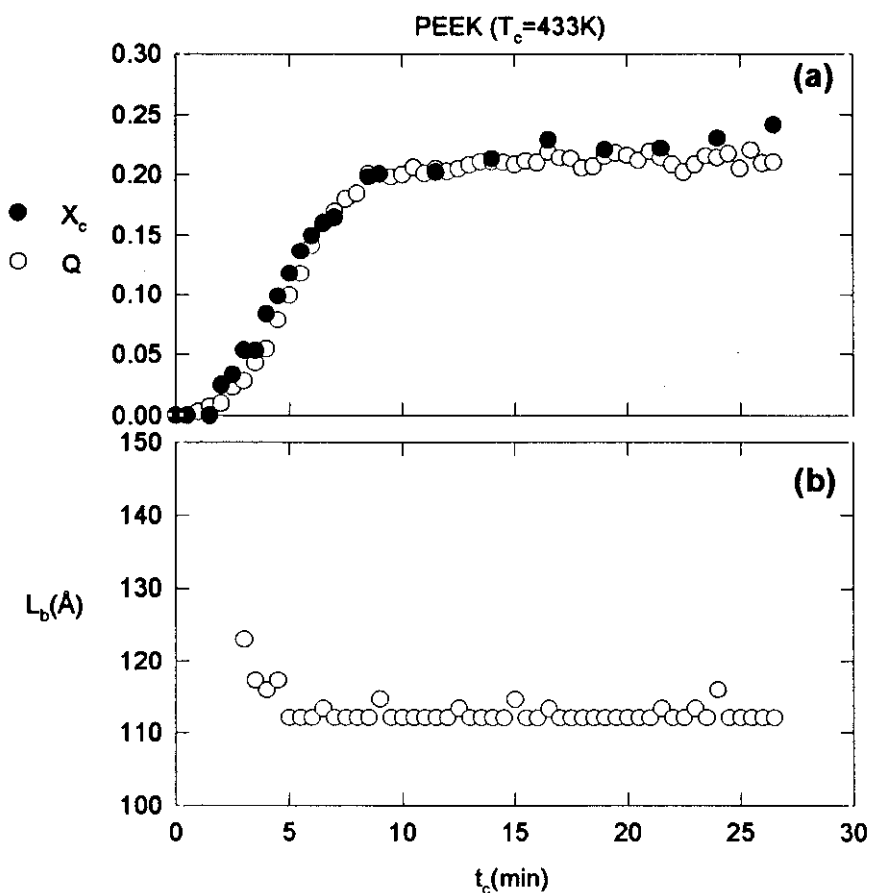


Figura III-24 :Evolución temporal de la (a) cristalinidad (●) y el invariante (○) y (b) el largo espaciado según la ley de Bragg durante el experimento de cristalización isotérmica de PEEK a  $T_c=433K$ .

De acuerdo con el modelo de crecimiento expuesto anteriormente, en la cristalización secundaria tenemos  $X_s = 1$ . La cristalinidad por tanto será en este caso:

$$X_c = X_L \cdot X_{cl} \quad \text{Ec. III-ix}$$

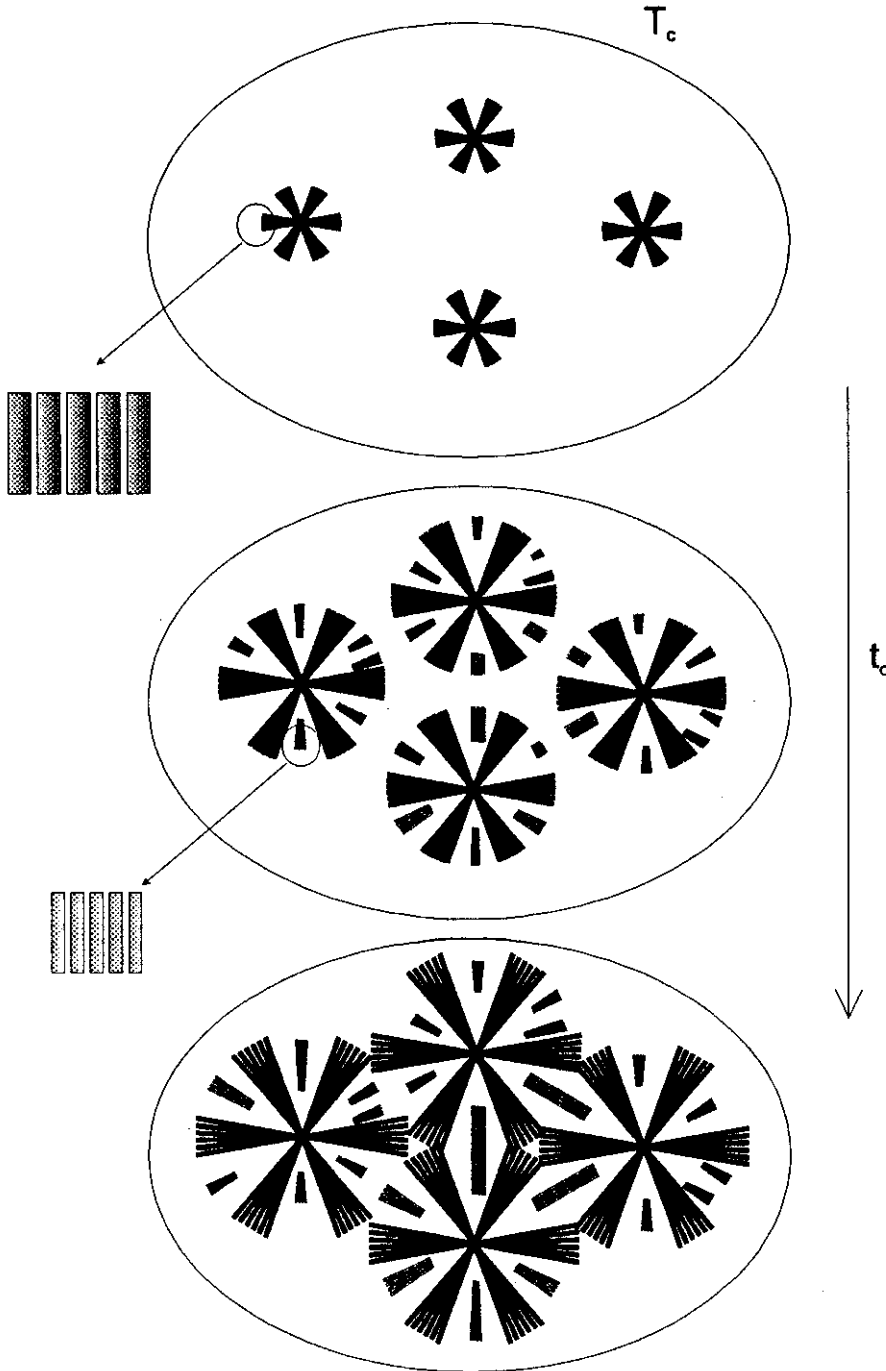
y el invariante:

$$Q = X_L \cdot X_{cl} \cdot (1 - X_{cl}) \cdot \Delta\rho^2 \quad \text{Ec. III-x}$$

El crecimiento de cada uno de los parámetros individuales de las ecuaciones III-ix y III-x influye de manera diferente en  $Q$  y en  $X_c$ . Si el número de paquetes de laminillas aumenta durante la cristalización secundaria, es decir si  $X_L$  crece, entonces tanto  $X_c$  medida por WAXS, como  $Q$ , medido por SAXS aumentarían proporcionalmente a  $X_L$ , y por tanto aumentarían proporcionalmente el uno al otro. Sin embargo, si el grado de cristalinidad en el interior de los paquetes de laminillas ( $X_{cl}$ ) crece, el aumento en  $X_c$  será mayor que el obtenido en  $Q$ , ya que  $X_c$  es proporcional a  $X_{cl}$  mientras que  $Q$  lo es a  $X_{cl} \cdot (1 - X_{cl})$ . Sin embargo, como se señaló anteriormente, en PEEK por ejemplo, está demostrado que los apilamientos de laminillas no cubren todo el espacio, sino que están aislados unos de otros y separados por regiones amorfas más o menos extensas que se conocen con el término de 'liquid pockets'. En este caso,  $X_L < 1$ . El crecimiento de la cristalinidad, puede ser debido al crecimiento de  $X_L$ , es decir, aumenta la cantidad de material que se encuentra formando parte de apilamientos. Este efecto estaría reflejado también en el invariante, ya que es proporcional a  $X_L$ . Incluso podría existir otro mecanismo que camufle el crecimiento de  $Q$ .

Sin embargo, si una gran parte de apilamientos secundarios de laminillas, se formaron durante el proceso de cristalización primaria (en el que las esferulitas crecen), no es de esperar que  $X_L$  crezca demasiado una vez que las esferulitas han chocado unas con otras. El aumento claro de la cristalinidad y el ligero aumento del invariante en este régimen, vendrían dados por un perfeccionamiento de los apilamientos existentes y por la esporádica aparición de apilamientos secundarios en las zonas amorfas entre apilamientos con pocas restricciones dinámicas y

espaciales. Ésto permitiría la aparición de nuevos cristales, probablemente aún más estrechos que los existentes hasta ese momento.



Esquema III-3: Modelo de crecimiento de laminillas cristalinas en los procesos estudiados.

En el esquema III-3 se ha representado el modelo de crecimiento de los apilamientos de laminillas para los experimentos presentados en este trabajo. En el esquema superior, se representan los primeros instantes del proceso de cristalización primaria.

Durante esta etapa sólo se forman laminillas de espesor importante debido a la ausencia de restricciones dinámicas y espaciales sobre la fase amorfa. Cuando las esferulitas alcanzan un tamaño suficiente para que, entre los apilamientos de laminillas primarios existan amplias zonas amorfas, comienzan a aparecer los primeros apilamientos secundarios. El espesor de estos apilamientos secundarios es menor, debido a que, a pesar de que estas zonas son suficientemente amplias como para que exista movilidad, se encuentran ciertamente restringidas por la presencia 'lejana' de zonas rígidas (laminillas cristalinas). Por último, en la parte baja de la figura está representado el proceso de cristalización secundaria, en el cual, no es posible la formación de nuevas laminillas primarias ya que la fase amorfa 'no restringida' ya ha sido ocupada por esferulitas. La zona amorfa 'restringida' en el interior de las esferulitas, también ha sido ocupada por los apilamientos secundarios. La cristalinidad aumenta de modo muy lento en esta etapa gracias a la aparición esporádica de apilamientos secundarios en algunas zonas en las que las restricciones cristalinas no son todavía efectivas y por el perfeccionamiento de los apilamientos existentes.

Por último, señalar un aspecto interesante de los procesos de cristalización estudiados: la velocidad de cristalización en las muestras de PEEK. Teniendo en cuenta su temperatura de transición vítrea,  $T_g=418\text{K}$ , observamos que, por ejemplo, a la temperatura de cristalización de  $T_c=428\text{K}$  ( $T_c-T_g=10\text{K}$ ), el proceso de cristalización detectado mediante WAXS comienza a los 4 minutos aproximadamente. Para PEN, sin embargo, cuya temperatura de transición vítrea es  $T_g=403\text{K}$ , la existencia de fase cristalina detectada por WAXS comienza a los 6 minutos a la temperatura de cristalización  $T_c=438\text{K}$  ( $T_c-T_g=35\text{K}$ ). La influencia de la estereoregularidad y de la movilidad de la cadena en el proceso de cristalización serán discutidas en posteriores capítulos.

## III.2. Relajaciones dieléctricas.

### III.2.1. Relajaciones dieléctricas en copolímeros de P(HB)-co-P(HV).

Como se puede observar en el esquema II-1, estos copolímeros poseen grupos éster con momento dipolar  $\mu=1.89D^{83}$  que hace que los movimientos de la cadena molecular puedan ser estudiados mediante espectroscopía dieléctrica.

La figura III-25 representa la constante de pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) en función de la temperatura (T) para diferentes frecuencias (F) en copolímeros preparados a partir de disolución cuyas cristalinidades se resumen en la tabla III-2. Pueden distinguirse dos relajaciones que, siguiendo el criterio existente en la bibliografía,<sup>28</sup> denominaremos relajación  $\alpha$  a la que sucede a más alta temperatura y  $\beta$  al proceso de baja temperatura:

El valor correspondiente de la constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , en función de la temperatura está representado en la figura III-26. Los dos procesos de relajación,  $\alpha$  y  $\beta$ , se manifiestan como sendos máximos en  $\epsilon''$  y escalones en  $\epsilon'$ . Para toda la serie de copoliésteres estudiados, el proceso  $\alpha$  es más prominente que la relajación  $\beta$ . Ésta última es simplemente un ligero hombro en el valor de  $\epsilon''$  a temperaturas más bajas. Para las muestras con concentración 78:22 y 74:26 se presenta con más detalle la relajación  $\beta$  a  $10^3\text{Hz}$  en una inserción gráfica dentro de la figura III-25. Ambos máximos en  $\epsilon''$  ( $\alpha$  y  $\beta$ ) se desplazan hacia temperaturas más altas cuando se incrementa la frecuencia.

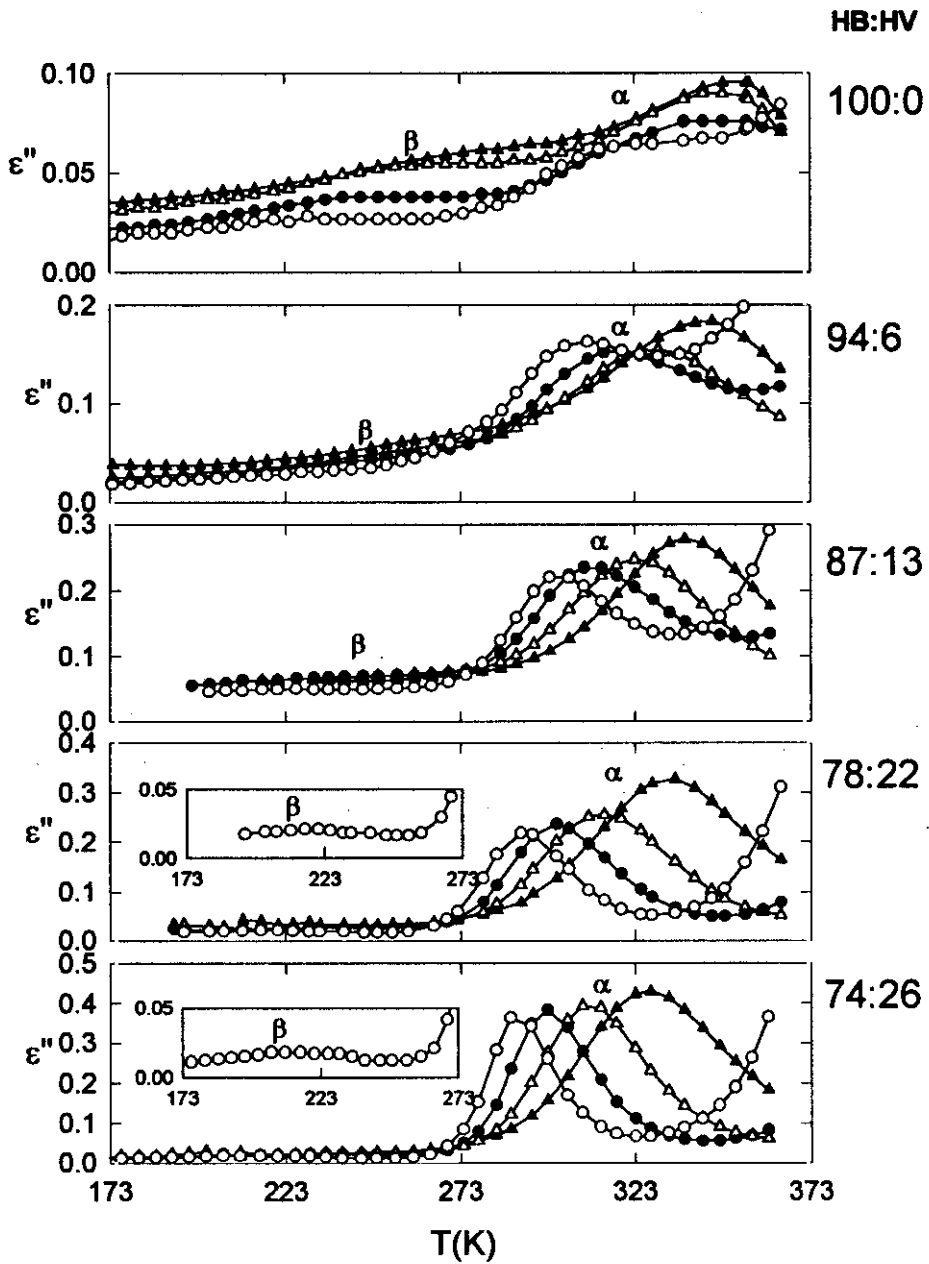
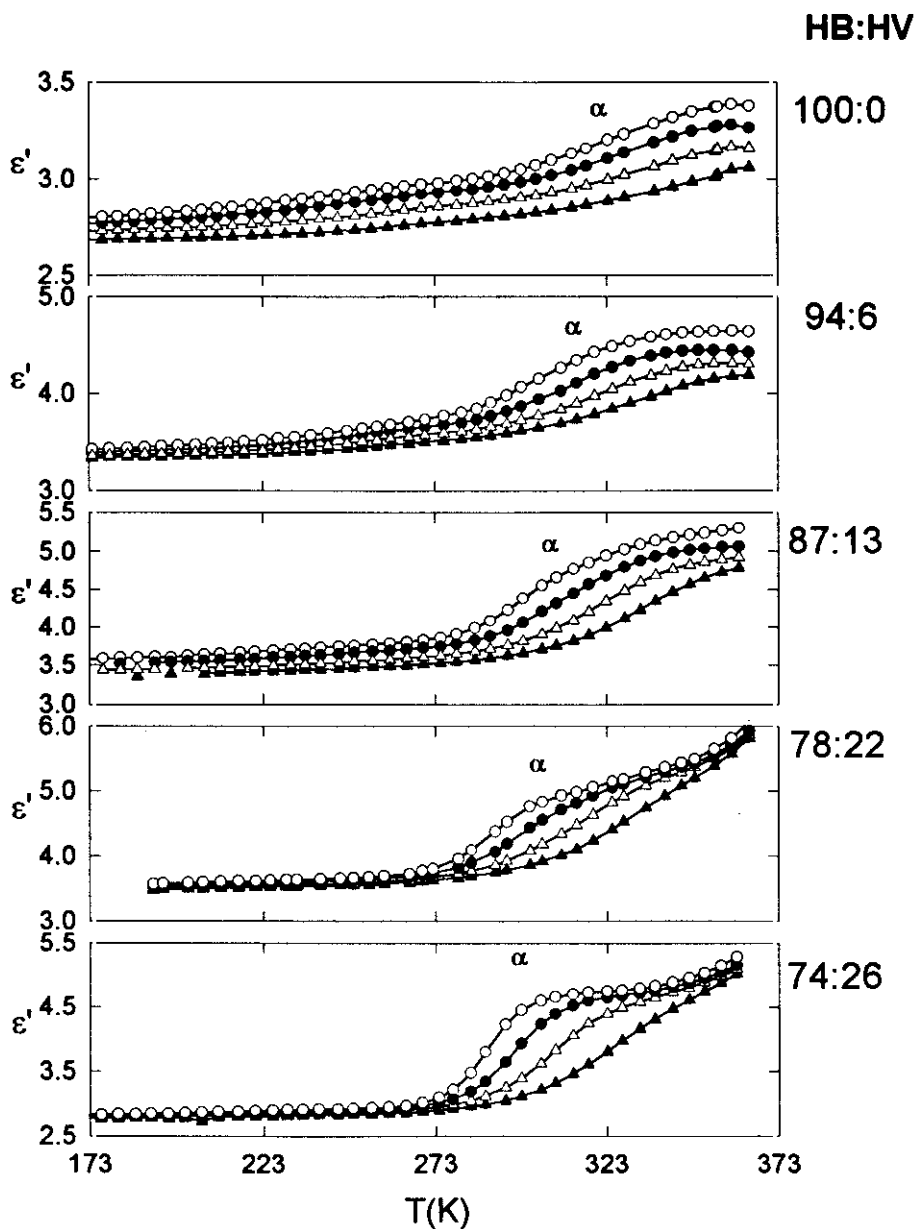


Figura III-25: Pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) de los copoliésteres flexibles. Los diferentes símbolos representan las diferentes frecuencias: (O)  $10^3$  Hz, (●)  $10^4$  Hz, ( $\Delta$ )  $10^5$  Hz y ( $\blacktriangle$ )  $10^6$  Hz.





*Figura III-26*: Constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) de los copoliésteres flexibles en función de la temperatura  $T$ , a frecuencias fijas. (O)  $10^3$  Hz, (●)  $10^4$  Hz, ( $\Delta$ )  $10^5$  Hz y ( $\blacktriangle$ )  $10^6$  Hz.

La figura III-27 representa los valores de la frecuencia del máximo para los dos procesos ( $\alpha$  y  $\beta$ ), en función del inverso de la temperatura absoluta.<sup>84</sup> A este tipo de representación se lo denomina de Arrhenius. En el caso estudiado, se observa que el logaritmo de la frecuencia del máximo en  $\epsilon''$  correspondiente a la

relajación  $\beta$  ( $F_{max}$ ) sigue una línea recta, indicando que este proceso sigue una dependencia tipo Arrhenius:

$$F_{max} = F_o \exp(-\Delta E/k_b T) \quad \text{Ec. III-xi}$$

En nuestro caso, la energía de activación del proceso  $\beta$  resulta ser  $\Delta E \approx 13 \pm 1 \text{ kcal/mol.}$  que corresponde con los valores ya descritos para el movimiento local de los grupos éster.<sup>(28,32)</sup>

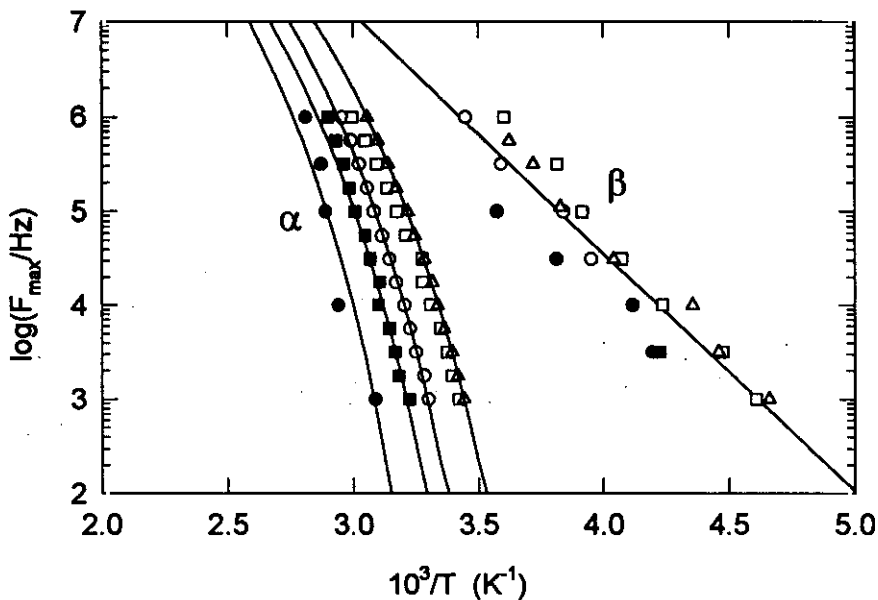


Figura III-27: Logaritmo de la frecuencia del máximo en  $\epsilon''$  en función del inverso de la temperatura para las diferentes concentraciones estudiadas: (●) 100:0, (■) 94:6, (○) 87:13, (□) 78:22 y (△) 74:26.

Sin embargo, en esta misma representación, la frecuencia del máximo en  $\epsilon''$  correspondiente a la relajación  $\alpha$  muestra una curvatura en la zona de frecuencias más altas, propia de un comportamiento de Vogel-Fulcher-Tamann.<sup>32</sup>

$$F_{max} = F_o \exp\left(-A/(T - T_o)\right) \quad \text{Ec. III-xii}$$

Este comportamiento es típico de la relajación  $\alpha$  de numerosos polímeros. Los parámetros correspondientes a la relajación  $\alpha$  de los copolímeros de

P(HB)-co-P(HV) de acuerdo con la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann están presentados en la tabla III-2.

<i>P(HB)-co-P(HV)</i>	<i>F<sub>o</sub></i>	<i>A</i>	<i>T<sub>o</sub></i>	<i>X<sub>c</sub></i>	<i>D</i>
<i>100:00</i>	$1.2 \cdot 10^{11}$	1183.0	260.7	0.67	4.5
<i>94:06</i>	$1.2 \cdot 10^{11}$	1199.9	246.8	0.67	4.9
<i>87:13</i>	$1.3 \cdot 10^{11}$	1162.1	241.1	0.56	4.8
<i>78:22</i>	$6.4 \cdot 10^{10}$	1190.3	226.0	0.41	5.3
<i>76:24</i>	$1.3 \cdot 10^{11}$	1165.0	228.1	0.46	5.1

*Tabla III-2:* Parámetros de Vogel-Fulcher-Tamann para los diferentes copolímeros de P(HB)-co-P(HV).  $D=A/T_0$  es el parámetro de fragilidad.

### III.2.2. Relajaciones dieléctricas en PEN amorfo y semicristalino.

Para determinar la influencia que produce la presencia de cristalinidad sobre los movimientos moleculares presentes en PEN se estudió el espectro dieléctrico de muestras con diferente grado de cristalinidad. Dicho grado fue determinado mediante medidas de densidad ( $W_c$ ), dispersión de rayos X a ángulos altos ( $X_c^{WAXS}$ ) y DSC ( $X_c^{DSC}$ ). Los valores obtenidos vienen presentados en la tabla III-3.

	$X_c^{WAXS}$	$\Delta H_m(Jg^{-1})$	$\Delta C_p(Jg^{-1}K^{-1})$	$\rho(gcm^{-3})$
PEN1	0.00	--	0.334	1.330
PEN2	0.13	28.37	0.283	1.3357
PEN3	0.19	45.80	0.112	1.3463
PEN4	0.20	50.73	0.122	1.3491
PEN5	0.27	52.00	0.075	1.3533

*Tabla III-3:* Grado de cristalinidad, entalpía de fusión, intensidad de la transición vítrea y densidad de las diferentes muestras de PEN estudiadas mediante espectroscopía dieléctrica.

En la figura III-28 se ha representado el coeficiente de pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia para la muestra de PEN amorfa (PEN1) y una semicristalina (PEN3). El coeficiente de pérdidas dieléctricas para las muestras de PEN con diferente cristalinidad está representado en la figura III-29 en función de la temperatura para diferentes frecuencias.

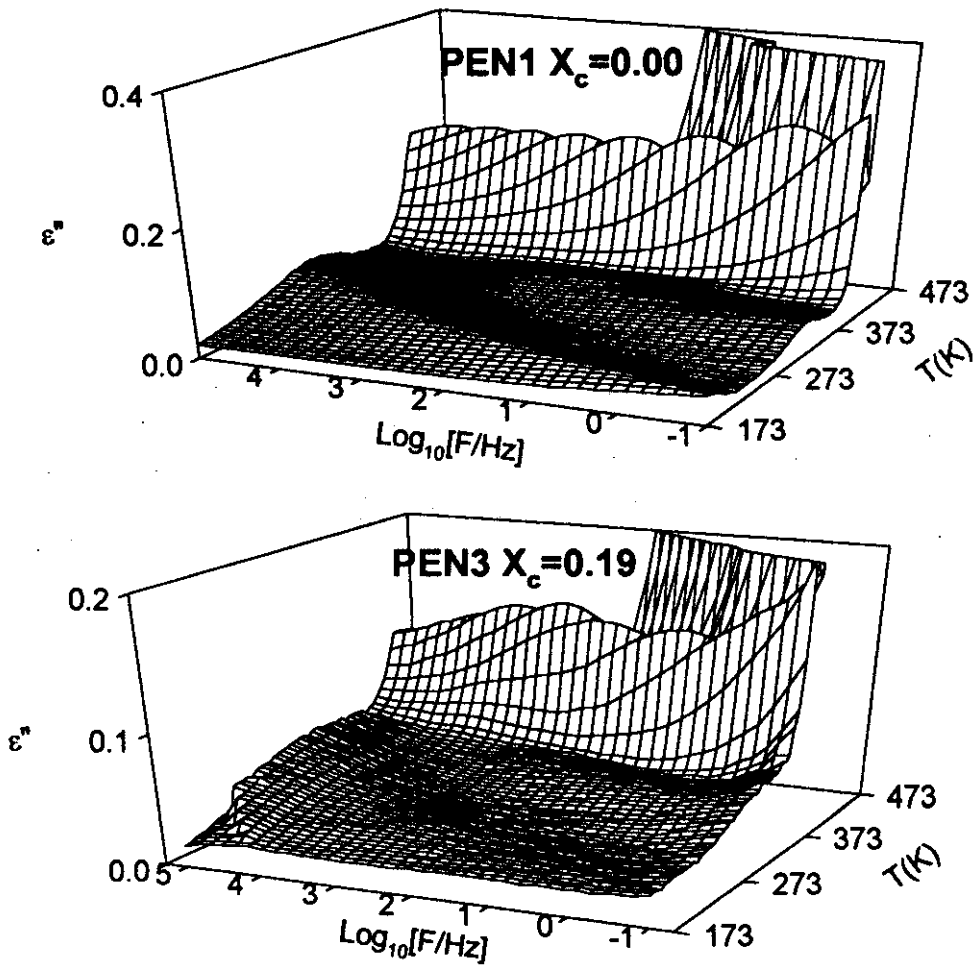


Figura III-28: Valor de la constante dieléctrica para dos muestras de PEN, una completamente amorfa, (arriba) y la otra con una cristalinidad medida por WAXS de  $X_c=0.19$ .

Como se puede observar en la figura III-29, en el rango de temperaturas estudiado, el PEN amorfo ( $X_c=0$ ) presenta tres relajaciones que se manifiestan como tres máximos en el valor de  $\epsilon''$ . Estas tres relajaciones se desplazan hacia

temperaturas más altas cuando la frecuencia aumenta. Para  $F=1\text{Hz}$  están localizadas en  $T=198\text{K}$ ,  $323\text{K}$  y  $398\text{K}$  y son denominadas  $\beta$ ,  $\beta^*$  y  $\alpha$  respectivamente.<sup>47</sup>

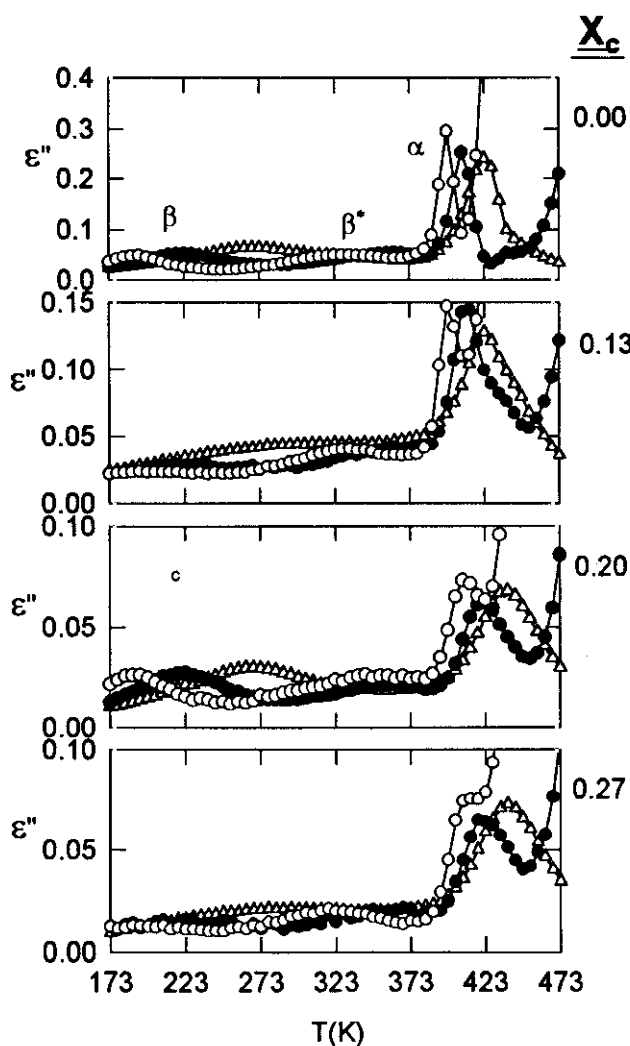


Figura III-29: Coeficiente de pérdidas para muestras de PEN con distinto grado de cristalinidad  $X_c$ , en función de la temperatura, para diferentes frecuencias: (O) 1Hz, (●)  $10^2\text{Hz}$  y ( $\Delta$ )  $10^4\text{Hz}$ .

La presencia de estos procesos de relajación molecular se percibe también en el valor de  $\epsilon'$  (figura III-30), en el cual aparecen tres escalones en el mismo rango de temperatura en el que ocurren los picos en  $\epsilon''$ . Estas tres relajaciones se pueden observar también mediante análisis mecánico-dinámico (DMA)<sup>47</sup>. Alrededor de  $T=433\text{K}$ , se observa un fuerte descenso del valor de  $\epsilon'$ . El valor de  $\epsilon''$  también

disminuye, aunque por razones de claridad ese rango no está mostrado en la figura III-29. Ambos descensos son debidos al comienzo de la cristalización.

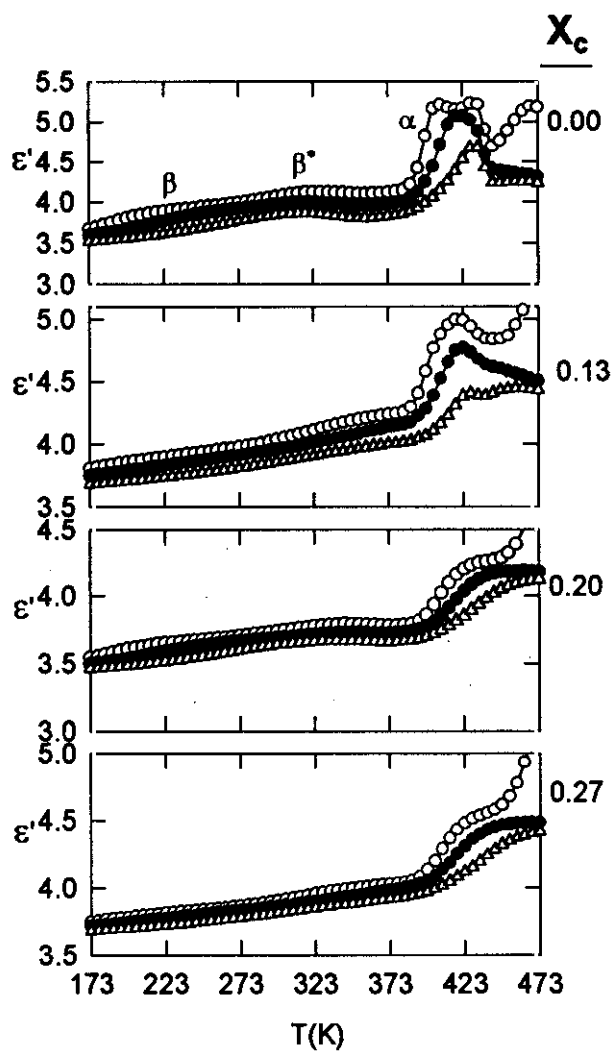


Figura III-30 : Valor de la constante dieléctrica para muestras de PEN de diferente cristalinidad  $X_c$ , en función de la temperatura para diferentes frecuencias. (O) 1Hz, (●)  $10^2$ Hz y ( $\Delta$ )  $10^4$ Hz.

Se observa también un aumento muy fuerte del valor de  $\epsilon''$  a altas temperaturas, especialmente marcado a bajas frecuencias, que está también reflejado en el valor de  $\epsilon'$  y que está asociado a efectos de conductividad.<sup>28</sup> En todos los espectros dieléctricos de las muestras semicristalinas se observan las mismas relajaciones moleculares que aparecen en el espectro dieléctrico del PEN

amorfo. Sin embargo, las relajaciones en PEN semicristalino presentan ciertas diferencias a tener en cuenta que comentaremos a continuación.

En los espectros dieléctricos ( $\epsilon''$ ) de las muestras semicristalinas se observa que la intensidad de las tres relajaciones se reduce drásticamente respecto de la correspondiente al polímero amorfo. La aparición de una cristalinidad del 13% reduce el valor de  $\epsilon''$  para la relajación  $\alpha$  en un 50% y este valor es aún menor cuando la cristalinidad es del 27%.

También se observa que la relajación  $\beta$  no sólo disminuye en intensidad, sino que también se ensancha. Aparentemente no sucede lo mismo con la relajación  $\beta^*$ , cuya forma parece ser independiente de la cristalinidad. Hay que destacar que la posición de ambas relajaciones prácticamente no varía con la cristalinidad.

La relajación  $\alpha$  es más sensible que la  $\beta$  y la  $\beta^*$  a los cambios en la microestructura. Al igual que las relajaciones  $\beta$  y  $\beta^*$ , su intensidad disminuye con la cristalinidad y la forma de la relajación cambia de un modo muy importante. Esto será estudiado más en detalle mediante el formalismo de Havriliak Negami. Una diferencia importante en el comportamiento de la relajación  $\alpha$  del PEN con respecto al de sus relajaciones de baja temperatura ( $\beta$  y  $\beta^*$ ) es la dependencia de su posición en temperatura con la cristalinidad. Como se observa en la figura III-29 se produce un desplazamiento hacia valores más altos de la temperatura del máximo conforme la cristalinidad aumenta.

Como ya se ha señalado anteriormente, una manera de medir el tiempo característico de relajación es a través de la frecuencia a la cual ocurre el máximo en el coeficiente de pérdidas  $\epsilon''$ ,  $F_{max}$ . En la figura III-31 se ha representado  $F_{max}$ , en función del inverso de la temperatura para las muestras de PEN con diferente grado de cristalinidad.

Se puede apreciar en la figura III-31 que las relajaciones  $\beta$  y  $\beta^*$  presentan un comportamiento lineal con  $1/T$  de tipo Arrhenius lo que indica que se trata de procesos locales térmicamente activados no cooperativos.<sup>84</sup> Los valores de  $F_{max}$  de todas las muestras tanto para la relajación  $\beta$  como para la  $\beta^*$ , pueden ser

representados mediante una sola recta a pesar de que presentan cierta dispersión. Esta dispersión es debida a la dificultad en la determinación del máximo en picos tan anchos y de intensidad tan baja. A partir de la pendiente de las rectas que obtenemos y teniendo en cuenta la ec. III-xi, es posible calcular la energía de activación de ambos procesos. En el caso de la relajación  $\beta$  se obtiene un valor de  $\Delta E = 12.6 \text{ kcal/mol}$ . Para la relajación  $\beta^*$ , obtenemos una energía de activación más alta,  $\Delta E = 33 \text{ kcal/mol}$ .

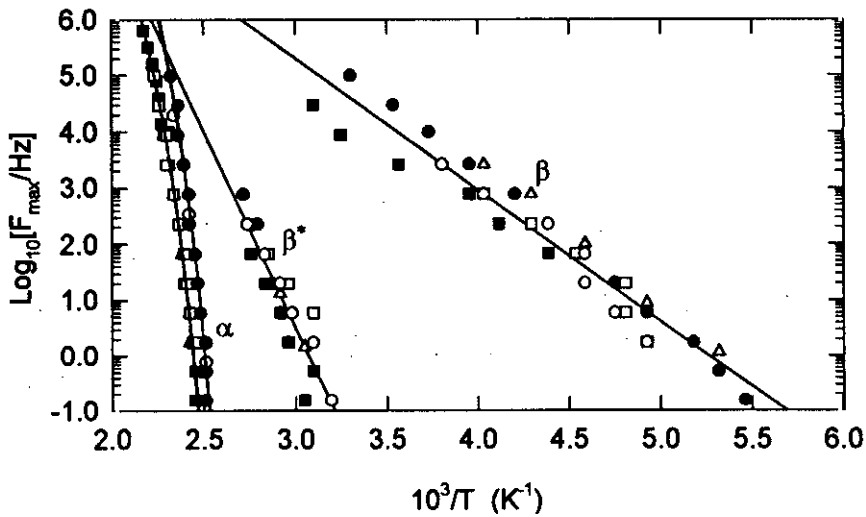


Figura III-31 :  $F_{\text{max}}$  correspondiente a las tres relajaciones presentes en PEN para muestras de diferente cristalinidad: (O)  $X_c=0$ , ( $\bullet$ )  $X_c=0.13$ , ( $\square$ )  $X_c=0.19$ , ( $\blacksquare$ )  $X_c=0.20$ , ( $\triangle$ )  $X_c=0.27$ . Las líneas continuas representan los ajustes de Arrhenius en el caso de las relajaciones de baja temperatura y de Vogel-Fulcher-Tamann en el caso de la relajación  $\alpha$ . Los parámetros correspondientes a dichos ajustes están presentados en la Tabla III-4

$X_c$	$F_o$	$A$	$T_o$	$D$
0.00	$9.8 \cdot 10^{13}$	1898.6	340.2	5.6
0.13	$9.8 \cdot 10^{13}$	1839.5	342.2	5.4
0.19	$1.0 \cdot 10^{13}$	1844.0	347.7	5.3
0.20	$1.0 \cdot 10^{13}$	1844.2	347.6	5.3
0.27	$1.0 \cdot 10^{13}$	1828.4	349.1	5.2

Tabla III-4 : Parámetros de Vogel-Fulcher-Tamann para las muestras de PEN con distinto grado de cristalinidad.



Como sucedía en el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV), en este caso, la dependencia del logaritmo de  $F_{max}$  correspondiente a la relajación  $\alpha$  con el inverso de la temperatura no es una línea recta, sino que presenta cierta curvatura. También en este caso, el comportamiento puede ser descrito mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann (VFT), ec. III-xii. En la tabla III-4 se han resumido los parámetros de la ecuación de VFT para todas las muestras de PEN estudiadas. Los parámetros de V-F-T dependen de la cristalinidad.

### III.2.3. Movimientos moleculares en PEEK estudiados mediante espectroscopía dieléctrica.

El PEEK es un polímero que posee grupos polares éter y cetonas (esquema II-1). El movimiento de estos grupos está presente en el espectro dieléctrico del PEEK amorfo. En la figura III-32 se han representado los valores de las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura y la frecuencia para una muestra de PEEK amorfa y otra semicristalina. En la figura III-33 se ha representado el valor de las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura para una muestra de PEEK inicialmente amorfa.

La característica más importante que se observa en el espectro dieléctrico del PEEK amorfo presentado en la figura anterior, es la presencia de un máximo en  $\epsilon''$  alrededor de  $T=423K$ . Esta temperatura corresponde aproximadamente a la temperatura de comienzo de la transición vítrea en PEEK (figura II-1) y por tanto se denomina relajación  $\alpha$ . A bajas temperaturas se observa la presencia de una relajación  $\beta$  situada aproximadamente a  $T=213K$  para  $F=10^2 Hz$ . Estas relajaciones aparecen también reflejadas en la dependencia del valor de  $\epsilon'$  con la temperatura. (figura III-34)

En el rango de temperaturas bajas el valor de  $\epsilon'$  para la muestra amorfa presenta un ligero escalón que se corresponde con el máximo en el valor de  $\epsilon''$  y que está relacionado con la relajación  $\beta$  del PEEK. Alrededor de 418K se produce un aumento considerable del valor de  $\epsilon'$  que está producido por el comienzo de los

movimientos segmentales que ocurren en la muestra por encima de la temperatura de transición vítrea. La relajación  $\alpha$  en este material amorfo es bastante estrecha. Alrededor de 433°C, se produce tanto en el valor de  $\epsilon''$  como en el de  $\epsilon'$  un descenso brusco, que corresponde al proceso de cristalización. (Ver la figura II-1).

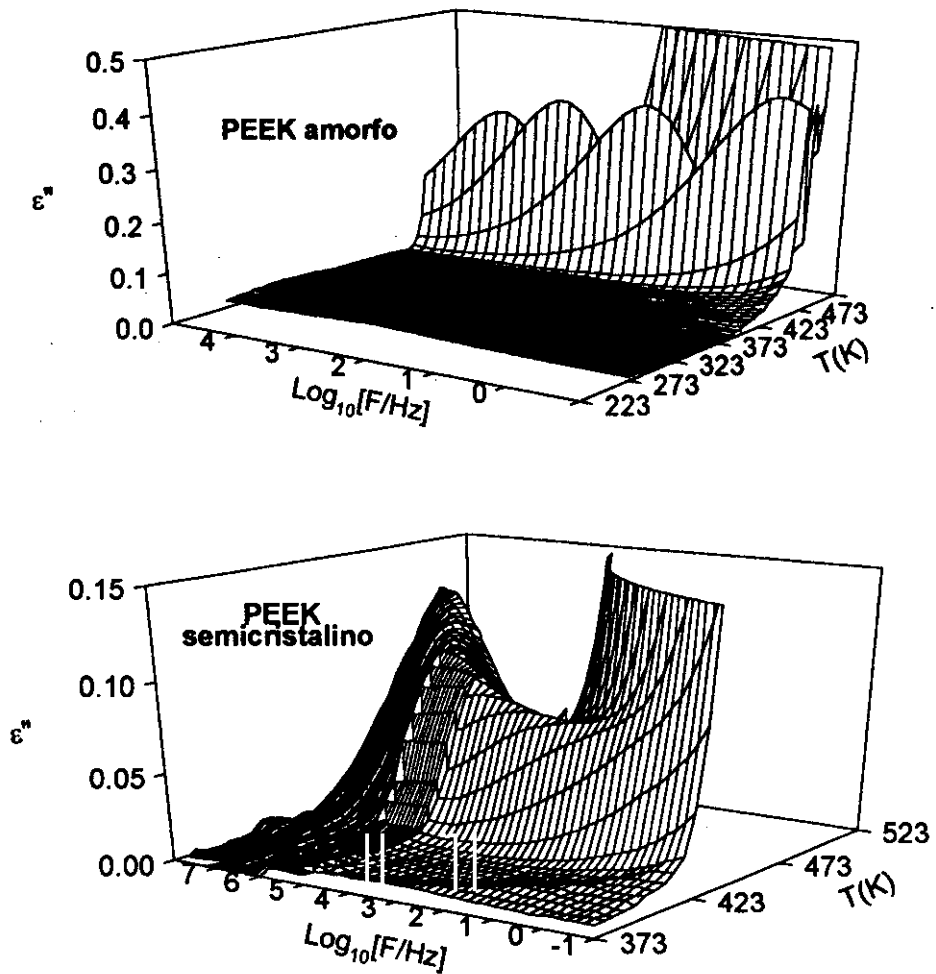


Figura III-32:  $\epsilon''$  en función de la frecuencia y la temperatura para PEEK amorfo y semicristalino.

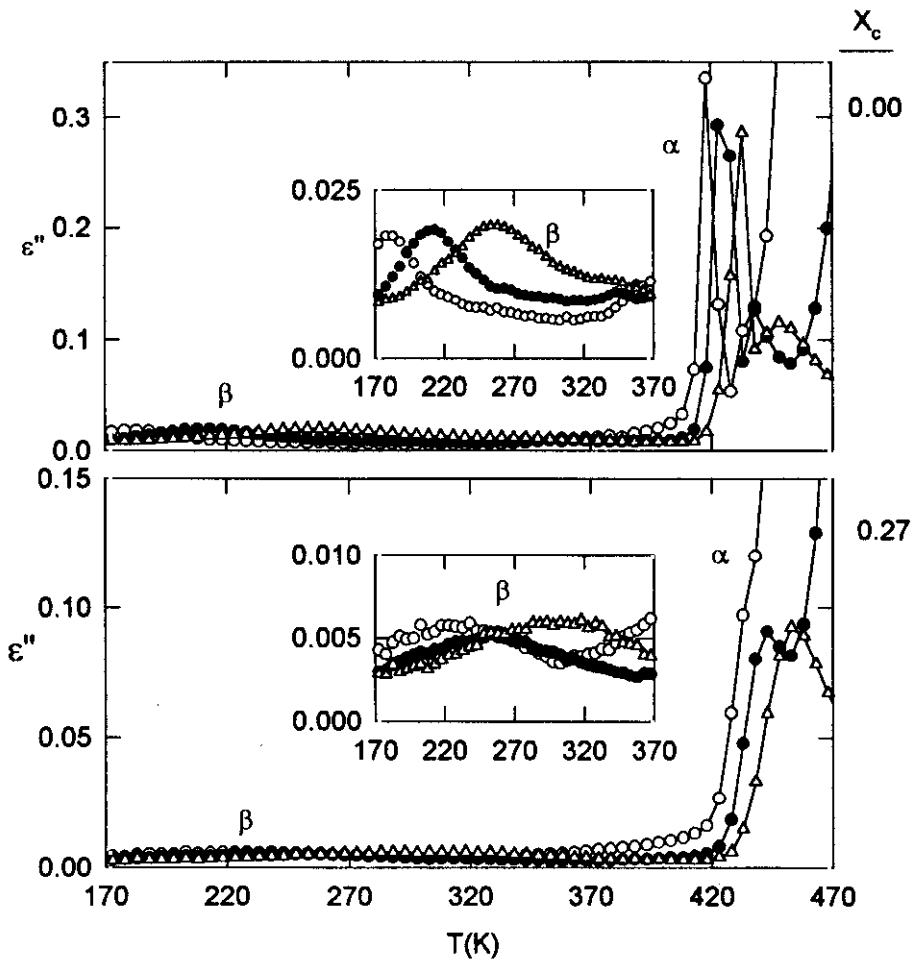


Figura III-33: Pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) para el PEEK amorfo ( $X_c=0.00$ ) y semicristalino ( $X_c=0.27$ ). Los símbolos representan diferentes frecuencias: (O) 1Hz, (●)  $10^2$ Hz y ( $\Delta$ )  $10^4$ Hz. Las gráficas en el interior muestran ampliaciones de la zona en la que se encuentra la relajación  $\beta$  de ambas muestras.

Por encima de esta temperatura y tras el súbito descenso, observamos que el valor de  $\epsilon'$  de nuevo aumenta, correspondiendo este nuevo comportamiento a la relajación  $\alpha$  del polímero cristalizado.

El espectro dieléctrico del PEEK semicristalino presenta algunas características que lo diferencian del del PEEK amorfo. La relajación  $\alpha$  se manifiesta como un máximo en el valor de  $\epsilon''$ , que viene acompañado de un aumento muy fuerte a bajas frecuencias.

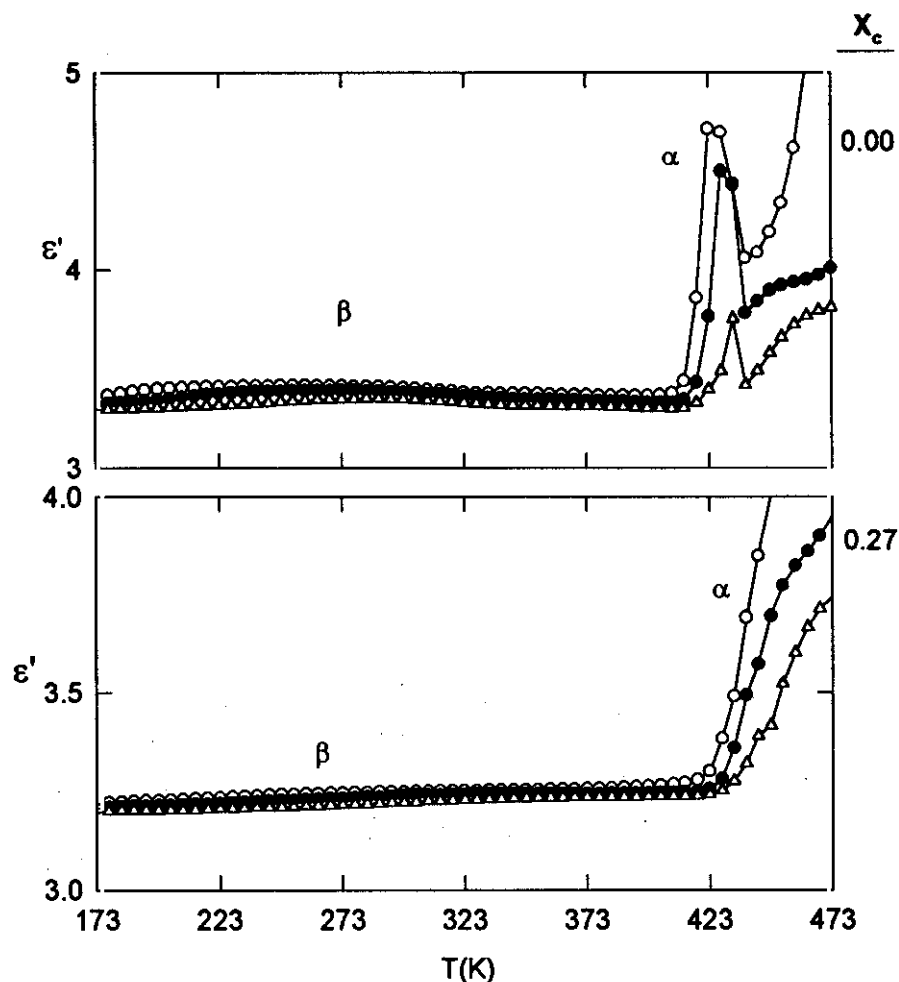


Figura III-34 : Dependencia del valor de la constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , en PEEK, con la temperatura para diferentes frecuencias. Los símbolos representan diferentes frecuencias: (O) 1Hz, (●) 10<sup>2</sup>Hz y (Δ) 10<sup>4</sup>Hz.

En la zona de bajas temperaturas, se observa que, en el material semicristalino, la relajación  $\beta$  (ver las gráficas en el interior de la figura III-33) es muy ancha comparada con la del polímero amorfo. La intensidad de dicha relajación  $\beta$  en el material semicristalino disminuye en más de la mitad respecto de la del material amorfo. Por último, la diferencia más importante en cuanto se refiere a la relajación  $\beta$  es la diferente localización en temperatura en el PEEK amorfo y en el semicristalino. Ambas relajaciones se encuentran desplazadas y presentan energías de activación diferentes, como se observa en la figura III-35. En cuanto a la relajación  $\alpha$  también presenta diferencias en la muestra semicristalina y

en la amorfa. Cabe destacar, principalmente la disminución de la intensidad y sobre todo el ensanchamiento de la relajación. Ésto último será tratado con más detalle mediante el formalismo de Havriliak Negami.

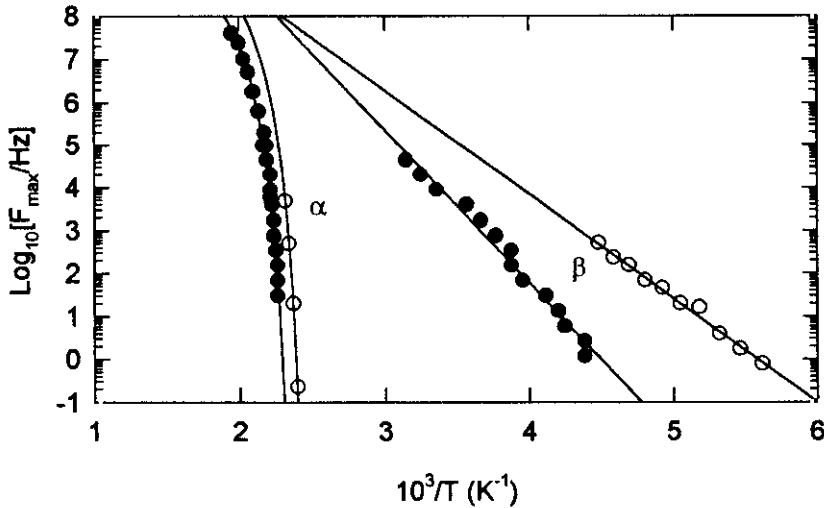


Figura III-35: Frecuencia del máximo en  $\epsilon''$ ,  $F_{max}$ , correspondiente a las relajaciones dieléctricas de PEEK amorfo, en función del inverso de la temperatura. (O)  $X_c=0.00$  y (●)  $X_c=0.27$ .

$X_c$	$F_o$	$A$	$T_o$	$D$
0.00	$5.9 \cdot 10^{10}$	613.6	394.9	1.5
0.27	$2.7 \cdot 10^{10}$	647.9	410.1	1.6

Tabla III-5: Parámetros de Vogel Fulcher para las relajaciones que suceden en PEEK amorfo y en PEEK semicristalino.

Tanto en la muestra semicristalina como en la muestra amorfa, la frecuencia a la cual ocurre el máximo ( $F_{max}$ ) de las dos relajaciones se desplaza hacia valores más altos cuando aumenta la temperatura. La dependencia de la frecuencia del máximo con el inverso de la temperatura de las relajaciones dieléctricas presentes en PEEK amorfo está representada en la figura III-35.

Sin embargo, tanto la relajación  $\beta$  del amorfo como la del material semicristalino muestran un comportamiento tipo Arrhenius, con diferentes energías de activación. La relajación  $\alpha$  del material semicristalino, al igual que sucede en los

casos anteriores, puede ser descrita mediante la ecuación de VFT. Los parámetros obtenidos tanto para la muestra semicristalina como para la amorfa están presentados en la tabla III-5.

### III.2.4. Tratamiento fenomenológico de las curvas de relajación.

#### III.2.4.i. Copolímeros de P(HB)-co-P(HV).

En la figura III-36 se han representado los valores normalizados de  $\epsilon''$  ( $\epsilon''/\epsilon''_{max}$ ) para la relajación  $\alpha$ , en función de la frecuencia normalizada ( $F/F_{max}$ ) para tres copolímeros de diferente concentración de HV. Se seleccionaron curvas con frecuencias centrales de relajación similares que corresponden, por tanto, a temperaturas diferentes.

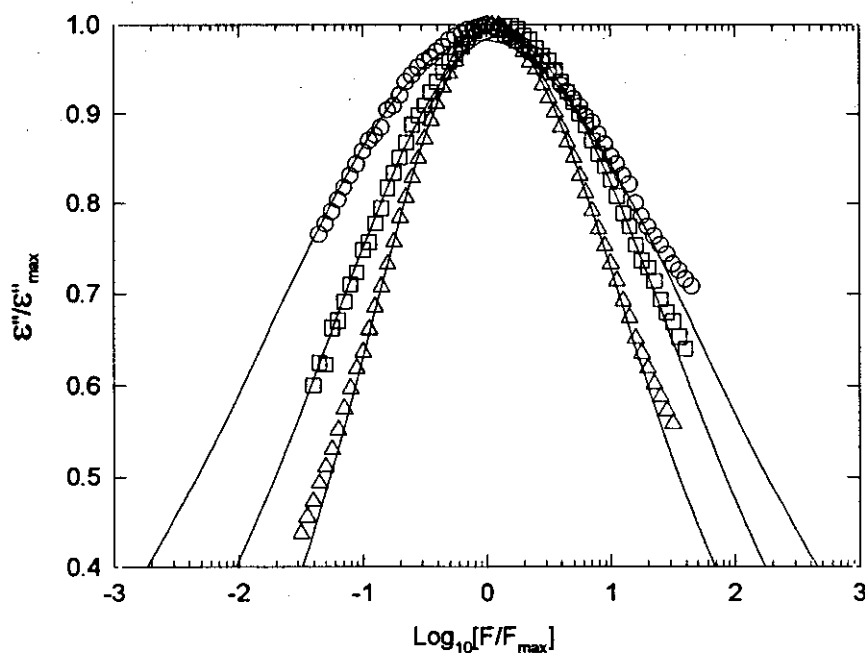


Figura III-36: Valor normalizado de  $\epsilon''$ , ( $\epsilon''/\epsilon''_{max}$ ) en función de la frecuencia también normalizada ( $F/F_{max}$ ), para los copoliésteres con concentración (O) 87:13, (□) 78:22 y (Δ) 74:26.

Se aplicó un análisis fenomenológico en términos de la ecuación de Havriliak Negami (HN) a la relajación  $\alpha$ .

La tabla III-6 muestra los parámetros de HN para la relajación de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) presentadas en la figura III-36. La relajación  $\alpha$  en estos casos es bastante ancha y simétrica, como demuestran el bajo valor del parámetro  $b$  y el valor próximo a 1 del parámetro  $c$  en todos los casos. La línea continua en dicha figura III-36 representa el valor calculado de  $\epsilon''$  mediante la ecuación de Havriliak Negami.

HB:HV	$\Delta\epsilon$	$b$	$c$	$\tau_0(\text{seg})$	T(K)	$X_c$
87:13	1.83	0.32	1.00	$7.8 \cdot 10^{-6}$	313.5	0.56
78:22	1.47	0.40	1.00	$5 \cdot 10^{-6}$	304.1	0.41
74:26	1.86	0.56	0.71	$7.8 \cdot 10^{-6}$	303.1	0.46

Tabla III-6: Parámetros de Havriliak Negami correspondientes a las relajaciones de los copoliésteres flexibles presentadas en la figura III-36.

#### III.2.4.ii. PEN.

En la figura III-37 se han representado los valores de  $\epsilon''$  en función de la frecuencia para la muestra amorfa de PEN, ( $X_c=0.00$ ) y una muestra semicristalina ( $X_c=0.20$ ) a diferentes temperaturas.

En este caso, se estudiaron los parámetros de forma y la dependencia con la temperatura de las tres relajaciones también de acuerdo con el formalismo de Havriliak Negami.<sup>24</sup> En la figura III-37 se han representado las curvas de relajación correspondientes a la relajación  $\alpha$  del PEN y los ajustes obtenidos a partir de la ecuación de Havriliak Negami. Las líneas continuas en la figura III-37 representan los ajustes teóricos y las líneas punteadas representan las contribuciones separadas de la conductividad y la relajación. Los parámetros obtenidos para la relajación  $\alpha$  del material amorfo están representados en la figura III-38. En el apéndice se resumen los valores numéricos de los parámetros de Havriliak Negami para las relajaciones  $\beta$ ,  $\beta^*$  y  $\alpha$ , en el caso de la muestra amorfa (tabla A-1 del apéndice).

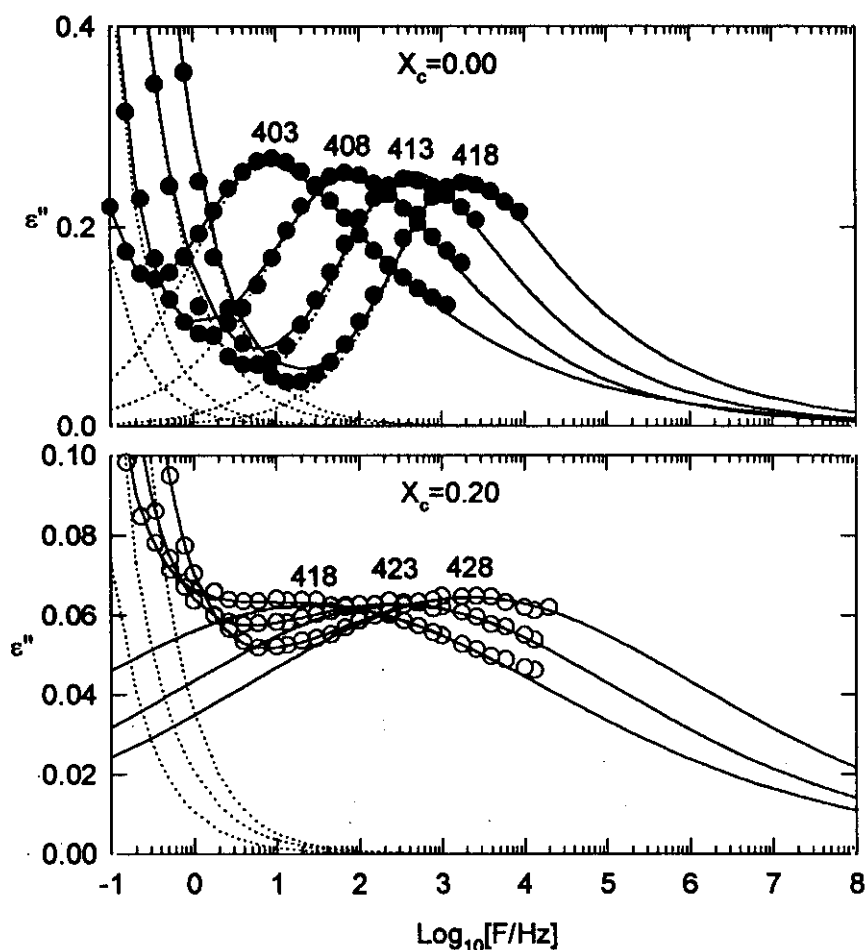


Figura III-37 : Valores de las pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , para una PEN amorfo ( $X_c=0.00$ ) y semicristalina ( $X_c=0.20$ ). Las líneas representan el mejor ajuste de acuerdo con la ecuación de Havriliak Negami. Las líneas de puntos representan las contribuciones separadas de la conductividad y del proceso de relajación.

Se observa que, tanto en el caso de la relajación  $\beta$  como de la relajación  $\beta^*$ , el valor del esfuerzo dieléctrico,  $\Delta\epsilon$ , es prácticamente independiente de la temperatura. Sin embargo, en el caso de la relajación  $\alpha$ , los valores de  $\Delta\epsilon$  presentados en la figura III-38 disminuyen de manera considerable cuando la temperatura aumenta. Las dos relajaciones  $\beta$  y  $\beta^*$  que ocurren en el material en estado vítreo son simétricas ( $c=1$ ), como suelen ser las relajaciones locales.<sup>32</sup> Además son bastante anchas, lo que implica un bajo valor del parámetro  $b < 0.4$ . La relajación  $\beta^*$  presenta un valor extremadamente bajo de  $b$  ( $b \approx 0.2$ ). Tanto para



la relajación  $\beta$  como para la  $\beta^*$ , los parámetros de forma son independientes de la temperatura (ver la tabla A-1 del apéndice). En la relajación  $\alpha$ , en cambio, el parámetro correspondiente al ensanchamiento simétrico, varía también ligeramente con la temperatura. Sin embargo, en todo el rango, su valor es bastante más alto que el de los procesos anteriores. También, a diferencia de las relajaciones  $\beta$  y  $\beta^*$ , las curvas correspondientes a la relajación  $\alpha$  son asimétricas, ( $c \approx 0.4$ ). En las tres relajaciones el tiempo de relajación,  $\tau_{HN}$ , varía con la temperatura.

En el caso de las muestras con diferente cristalinidad sólo se estudiaron, mediante el formalismo de Havriliak-Negami, las curvas correspondientes a la relajación  $\alpha$ .

Como se puede observar en la figura III-29, la curva de  $\epsilon''$  en función de la frecuencia es muy diferente para la muestra amorfa y para la semicristalina. En este último caso, no sólo la intensidad es más baja, sino que la relajación es más ancha y además simétrica. Estas diferencias también aparecen en el caso de la curva de  $\epsilon'$  en función de la frecuencia. Para los valores de frecuencia altos, el ajuste obtenido no es muy bueno. Esto es debido principalmente, a la influencia de las relajaciones de baja temperatura, especialmente de la relajación  $\beta^*$ . A las temperaturas más elevadas, como se puede observar en la figura III-31, el máximo del proceso  $\beta^*$  se encuentra aproximadamente alrededor de  $10^6$ Hz. La cola de esta relajación, por tanto, afecta en cierto modo a la relajación  $\alpha$ . No obstante, dada la diferencia en intensidad, podemos considerar su influencia despreciable en la zona del máximo de la relajación  $\alpha$ . El máximo de la relajación  $\beta$  se encontraría, si extrapolamos la curva de Arrhenius, alrededor de  $10^8$ Hz y por tanto su influencia sobre la relajación  $\alpha$  es menor. En el caso del PET,<sup>28</sup> la influencia de la relajación  $\beta$  es muy importante y hace necesario que se incluya un término que de cuenta de su comportamiento a alta frecuencia. La diferencia con nuestro caso radica en que, la temperatura de transición vítrea del PEN es del orden de 50K mayor y por tanto el proceso  $\beta$  está a frecuencias más altas cuando estudiamos la zona de la relajación  $\alpha$ .

Los parámetros obtenidos del estudio de las curvas de relajación de acuerdo con el formalismo de Havriliak Negami, están representados en la figura III-38.

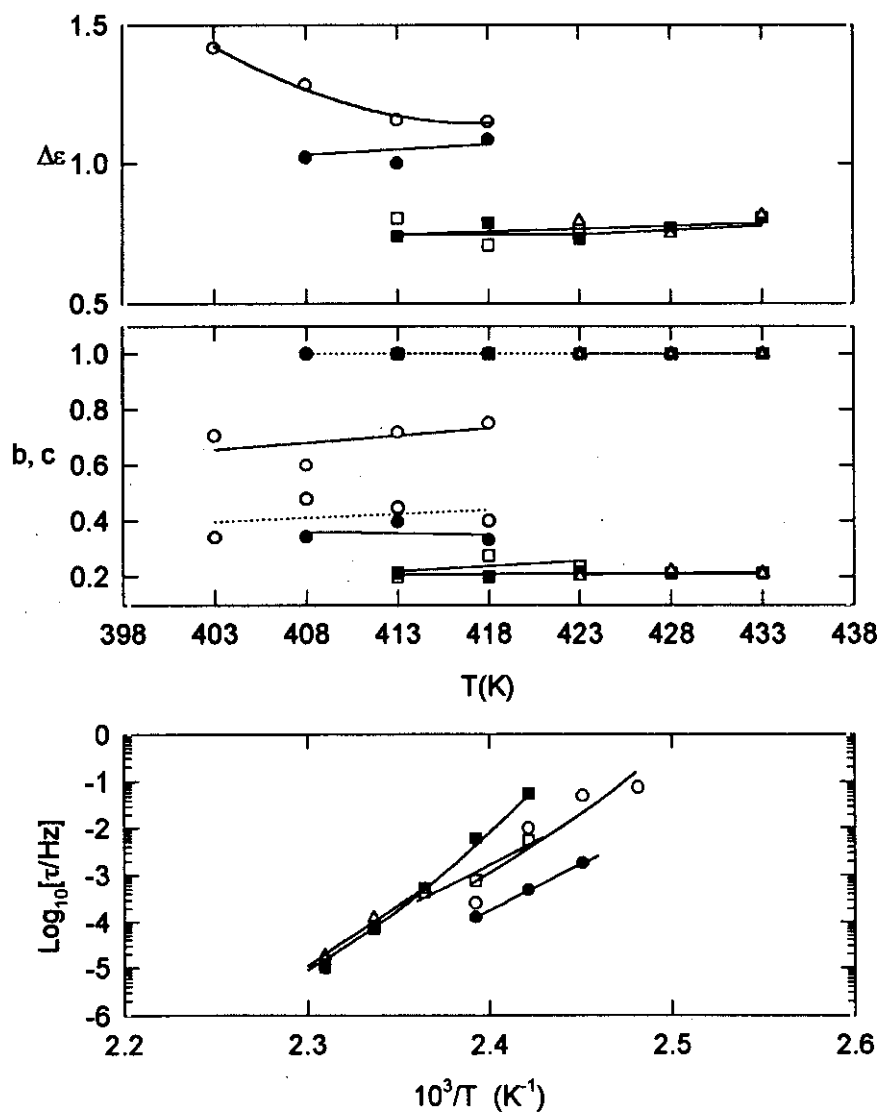


Figura III-38 : Parámetros  $\Delta\epsilon$ ,  $b$  y  $c$ , y  $\tau$  para muestras de PEN con diferente cristalinidad. Los símbolos diferentes representan cristalinidades diferentes: (O)  $X_c=0$ , (●)  $X_c=0.13$ , (□)  $X_c=0.19$ , (■)  $X_c=0.20$ , (Δ)  $X_c=0.27$ . Las líneas son simplemente de referencia. Las líneas discontinuas son las guías para el ojo en el parámetro de asimetría,  $c$ , mientras que las continuas lo son para el ensanchamiento  $b$ .

### III.2.4.iii. PEEK.

Como se señaló anteriormente, se observan grandes diferencias entre el espectro dieléctrico del PEEK amorfo y el del PEEK semicristalino. Las diferencias en la zona del proceso  $\alpha$  son más evidentes si se representan los valores de  $\epsilon''$  correspondientes a la muestra amorfa y a la semicristalina en función de la frecuencia (ver la figura III-39).

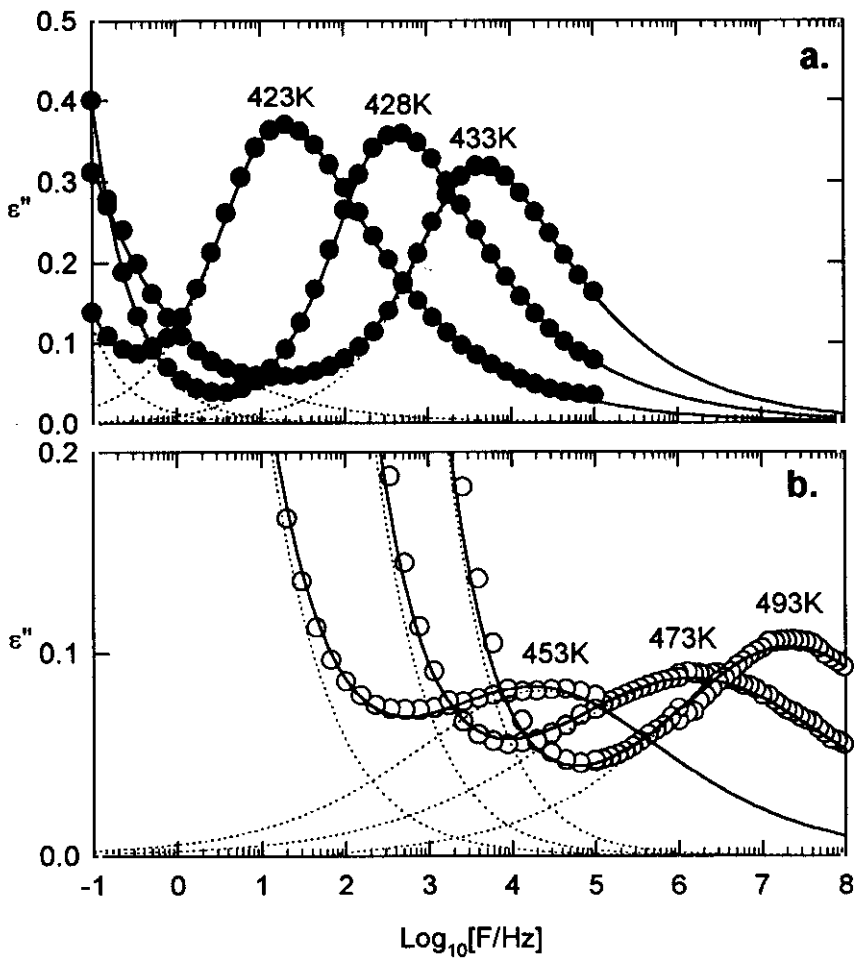


Figura III-39 : Valores de las pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , para una muestra (a) amorfa y (b) semicristalina. Las líneas continuas representan el ajuste de acuerdo con la ecuación de Havriliak Negami. Las líneas de puntos representan las contribuciones separadas de la conductividad y del proceso de relajación.

La figura III-39 muestra como los valores absolutos de  $\epsilon''$  obtenidos para la muestra semicristalina son menores que los correspondientes de la muestra amorfa. El máximo de la relajación está centrado alrededor de  $10^4$ Hz a  $T=433$ K para la muestra amorfa. Sin embargo, en el caso de la muestra semicristalina, la relajación correspondiente a la temperatura de  $T=453$ K está centrada en  $10^4$ Hz. Esto indica que se produce un desplazamiento de la relajación  $\alpha$  hacia temperaturas más altas en la muestra semicristalina. Un dato importante es que se observa una disminución de la intensidad de la relajación  $\alpha$  en el material amorfo conforme aumenta la temperatura. Por el contrario, en la relajación  $\alpha$  correspondiente al polímero semicristalino, la intensidad aumenta cuando la temperatura aumenta.

Las relajaciones  $\alpha$  y  $\beta$  del PEEK, presentadas anteriormente se analizaron también siguiendo el formalismo de Havriliak Negami. El resultado de este tratamiento para la relajación  $\alpha$  se muestra en la figura III-39 mediante líneas continuas. De nuevo la presencia de una contribución muy fuerte debida a la conductividad hace que sea necesario el uso de la ecuación de Havriliak Negami complementada con el término conductivo (ecuación (A- 29) del apéndice). La contribución separada de los procesos, tanto de relajación como de conducción, está representada también en esta figura mediante líneas de puntos. Los parámetros correspondientes al material amorfo se encuentran en la figura III-40 y la tabla A-2 del apéndice. Como se observa en dicha tabla, la relajación que ocurre a baja temperatura (relajación  $\beta$ ) es simétrica ( $c=1$ ) y muy ancha. Sin embargo, la relajación  $\alpha$  es asimétrica en el rango de temperaturas  $433 < T(K) < 438$ . A temperaturas mayores se hace simétrica. En la figura III-33 se observa que es a esta temperatura a la que se produce el proceso de cristalización. Como sucede con la relajación  $\alpha$  de otros polímeros semicristalinos, la relajación  $\alpha$  del PEEK se vuelve simétrica y además bastante más ancha.

En la figura III-40 se representan los valores de los parámetros obtenidos para las curvas de relajación  $\alpha$  del polímero semicristalino. Debido al valor extremadamente bajo de  $\epsilon''$  en la zona de la relajación  $\beta$  del PEEK semicristalino,

no fue posible la obtención de los parámetros de Havriliak Negami para dicha relajación.

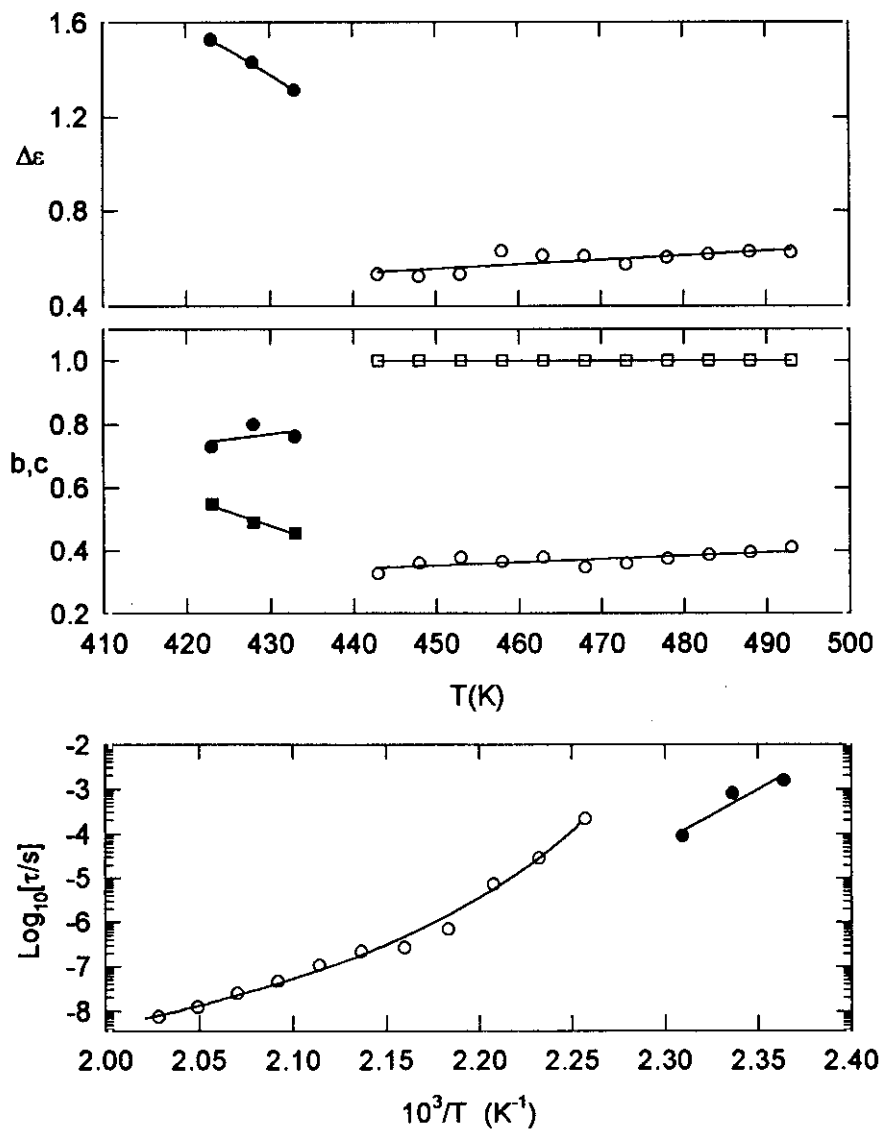


Figura III-40: Parámetros de Havriliak Negami para PEEK amorfo y semicristalino en función de la temperatura. (●) y (O) amorfo.

### III.2.5. Discusión.

#### III.2.5.i. Relajación $\beta$ y relajación $\beta^*$ .

En todos los materiales estudiados se observa la presencia de relajaciones dieléctricas a temperaturas por debajo de sus temperaturas de transición vítrea.

Como ya se ha señalado anteriormente, la relajación que sucede a baja temperatura (relajación  $\beta$ ) en los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) presenta un comportamiento de tipo Arrhenius. La energía de activación de este proceso  $\beta$  es  $\Delta E \approx 13 \pm 1 \text{ kcal/mol}$  que corresponde a la del movimiento local de los grupos éster.<sup>28</sup> También la relajación  $\beta$  del PEN aparece aproximadamente a las mismas temperaturas y posee la misma energía de activación. Otros poliésteres como el PET, presentan también una relajación  $\beta$  prácticamente a estas mismas temperaturas.<sup>(28,85,86)</sup>

En la sección II.1.2 ya comentamos que la estructura química del PEN es muy similar a la del PET. Si comparamos el espectro de relajación dieléctrica del PEN (figuras III-29 y III-30) con el del PET,<sup>(28,85)</sup> la principal diferencia estriba en la existencia de la relajación  $\beta^*$  en el PEN. Ahora bien, la cadena de PEN se diferencia de la de PET por la presencia del grupo naftaleno en vez del grupo benceno en su cadena. Aquí está la clave del origen de la relajación  $\beta^*$ . Debemos tener en cuenta la siguiente consideración. Por razones de simetría, un giro del grupo benceno alrededor de eje de la cadena polimérica no implica ningún cambio de momento dipolar y por tanto no puede ser observado mediante espectroscopía dieléctrica. Sin embargo, sí que es observable mediante otras técnicas tales como resonancia magnética nuclear (NMR).<sup>87</sup> Los movimientos de este tipo de los grupos benceno, denominados 'phenil flips', tienen una energía de activación de  $\approx 8 \text{ kcal/mol}$ .<sup>88</sup> El grupo naftaleno no es simétrico con respecto al eje de la cadena (ver esquema II-1). Los giros de este grupo en torno a la cadena principal, por tanto, sí implican cambio de momento dipolar y son susceptibles de ser observados mediante espectroscopía dieléctrica. Otra característica inusual de esta relajación  $\beta^*$  es su relativamente alta energía de activación, para tratarse de una relajación local.<sup>(32,84)</sup> Para explicar la alta energía de activación de la relajación hay que tener en cuenta que el grupo naftaleno es muy voluminoso comparado con el grupo benceno.

En PEEK amorfo, la posición de la relajación  $\beta$  también coincide con la de PEN y P(HB)-co-P(HV). Sin embargo, cuando cristaliza, se produce una variación

de la temperatura de esta relajación. La energía de activación del proceso  $\beta$  en PEEK pasa de ser  $\Delta E=11.2$  Kcal/mol en la muestra amorfa a ser  $\Delta E=16.4$  Kcal/mol en la muestra semicristalina. Variaciones de este tipo en la relajación  $\beta$  ya habían sido observadas.<sup>96</sup> Dichas diferencias han sido asociadas a diferentes contenidos de agua en las muestras. Jonas y Legras<sup>89</sup> obtuvieron diferencias en la energía de activación de alrededor de 2Kcal/mol entre una muestra de PEEK completamente seca y otra saturada de agua. En nuestro caso la diferencia entre la energía de activación del PEEK amorfo y la del semicristalino es de alrededor de 4kcal/mol, lo que hace suponer que nuestra muestra semicristalina posea incluso más agua que las del trabajo de Jonas y Legras. La energía de activación de la relajación  $\beta$  del PEEK semicristalino estudiado en este trabajo coincide con la de otros polímeros en los que la presencia de agua está comprobada.<sup>90</sup>

### III.2.5.ii. Relajación $\alpha$ .

La influencia de la cristalinidad en la forma de la relajación  $\alpha$  ha sido objeto de diversas investigaciones.<sup>(28,29,85,91-93)</sup> En polímeros amorfos, la relajación  $\alpha$  es por lo general asimétrica.<sup>32</sup> La presencia de cristales produce un ensanchamiento y simetrización de la relajación.<sup>28</sup> En el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) hemos observado que la inserción de grupos HV en la cadena química del PHB, además de disminuir la cristalinidad (ver tabla III-1), hace que la relajación sea cada vez más estrecha. Esto se puede observar en la figura III-36. Además, la introducción de segmentos de HV en la cadena polimérica del PHB varía la temperatura a la que ocurre el máximo en  $\epsilon''$  de la relajación  $\alpha$  para una frecuencia dada,  $T_{\alpha}(F)$ . En la figura III-41 se ha representado la temperatura de este máximo en función de la concentración para diferentes frecuencias. Se observa un descenso prácticamente lineal para todas las frecuencias. Este efecto es paralelo al descenso que sucede en la temperatura de fusión.<sup>(64,94)</sup>

En el caso del PHB, como en el de la mayoría de polímeros semicristalinos de alta cristalinidad, la transición vítrea es difícil de detectar mediante medidas calorimétricas.<sup>39</sup> En este caso, se necesitan medidas dilatométricas o medidas de

relajación.<sup>(95,96)</sup> Mediante medidas dieléctricas se puede definir una temperatura de transición vítrea dinámica,  $T_{\alpha}(F)$ , como la temperatura a la cual, para una frecuencia  $F$ , el valor de las pérdidas dieléctricas presenta un máximo.<sup>(95,97)</sup> Mediante medidas mecánicas y medidas calorimétricas en las muestras amorfas<sup>(98,99)</sup> se ha demostrado que la relajación  $\alpha$  de los copoliésteres de P(HB)-co-P(HV) puede ser atribuida a los movimientos de larga escala que ocurren a temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea. Podemos identificar pues:

$$T_g(F) = T_{\alpha}(F)$$

Ec. III-xiii

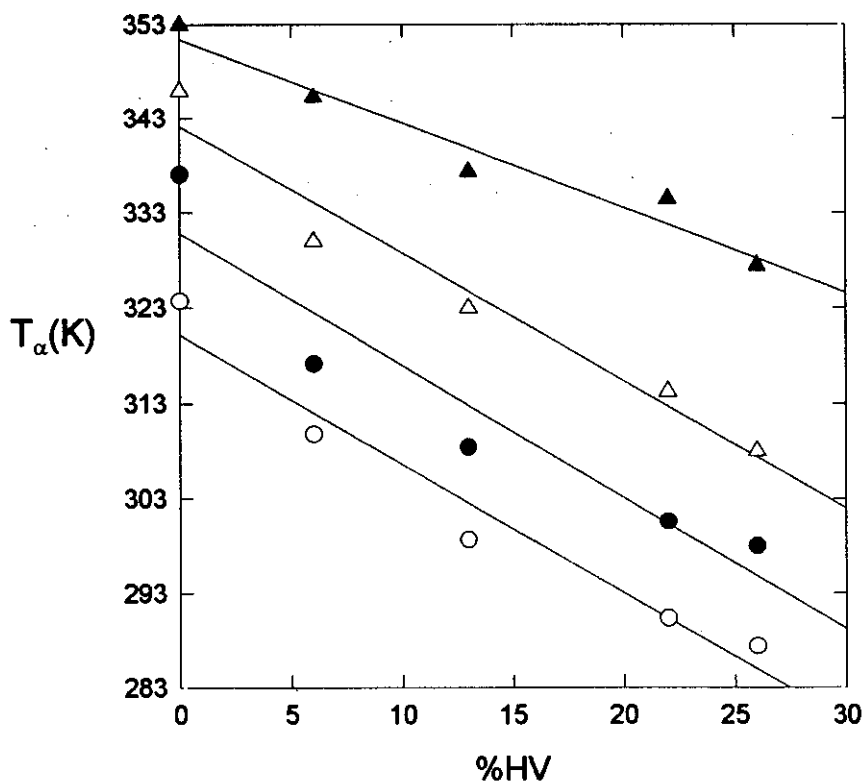


Figura III-41: Temperatura a la que ocurre el máximo de pérdidas en la relajación  $\alpha$  en función de la concentración de HV, a diferentes frecuencias para todos los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) estudiados.



Al igual que sucede con la cristalinidad, la temperatura de la relajación  $\alpha$  muestra una tendencia a descender con la introducción de unidades monoméricas de HV en la cadena. Dicha dependencia de la dinámica en la zona de la relajación  $\alpha$  con la cristalinidad resulta más evidente en los experimentos isotérmicos que se presentan en la sección III.3.

Efectos similares a los que ocurren en los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) cuando se evalúa la dependencia de los parámetros de la relajación con la concentración de HV pueden ser encontrados también en el comportamiento de las relajaciones dieléctricas en PEN de distinta cristalinidad. Se ha observado por ejemplo, que las relajaciones de baja temperatura no están influidas por la cristalinidad. Sin embargo, la relajación  $\alpha$  sí lo está.

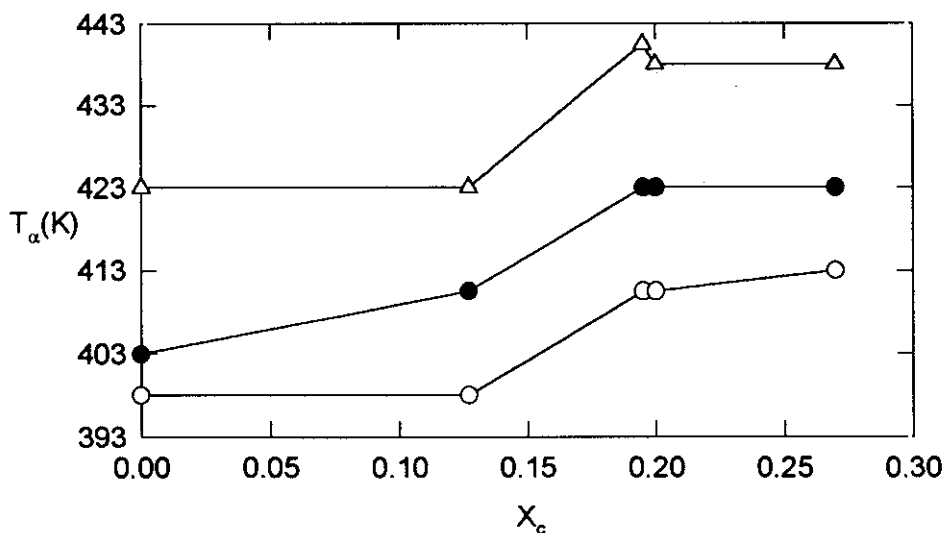


Figura III-42: Dependencia con la cristalinidad de la temperatura de la relajación  $\alpha$  del PEN ( $T_\alpha$ ). Los diferentes símbolos representan diferentes frecuencias: (○) 1Hz, (●)  $10^2$ Hz y (Δ)  $10^4$ Hz.

En la figura III-31 se observa que la frecuencia del máximo  $F_{max}$ , para la muestra con cristalinidad  $X_c=0.13$  es muy similar a la de la muestra amorfa. Sólo se observa una variación ostensible de la curva para cristalinidades mayores

( $X_c=0.19$ ). En la representación isocrónica de  $\varepsilon''$  frente a la temperatura (figura III-29), esto significa que, a la misma frecuencia, el máximo de la relajación  $\alpha$  se encuentra desplazado hacia temperaturas más altas respecto al del amorfo, para muestras con las mayores cristalinidades. En la figura III-42 se ha representado la temperatura a la cual se produce el máximo en  $\varepsilon''$  en la zona de la relajación  $\alpha$ , en función de la cristalinidad para algunas frecuencias seleccionadas. El efecto señalado anteriormente se observa como un escalón en la  $T_\alpha$ .

Por tanto en el caso del PEN, es necesaria un umbral de cristalinidad para que la relajación se desplace. Es decir, las restricciones que sufre la fase amorfa y que son impuestas por la cristalinidad no se hacen efectivas hasta que el valor de la cristalinidad es del orden del 15-20%.

El modelo de acoplamiento o '*coupling model*' predice que el grado de acoplamiento intermolecular de las relajaciones segmentales debe depender de la estructura de la unidad monomérica.<sup>100</sup> Según este modelo, las restricciones estéricas impuestas por segmentos rígidos, por ejemplo, fomentarán el acoplamiento dinámico con cadenas vecinas a las que no están ligadas (efecto conocido como cooperatividad). Esta situación correspondería a un valor grande del parámetro presente en el modelo de acoplamiento. Si simplemente consideramos parámetros estructurales, los movimientos segmentales de polímeros se encuentran menos constreñidos por la presencia de sus cadenas vecinas, si el material es flexible, compacto, simétrico, etc... El método más directo de estudiar el grado de cooperatividad es midiendo la dispersión viscoelástica del espectro de relajación segmental. Según el modelo de acoplamiento, es de suponer que las cadenas poliméricas cuya relajación segmental está caracterizada por un fuerte acoplamiento intermolecular, exhiban una dependencia más marcada con la temperatura. Para el estudio de dicha dependencia, Angell<sup>101</sup> propuso una normalización que emplea representaciones de Arrhenius normalizadas para una temperatura de referencia, esto es, se representa el tiempo de relajación frente al inverso de la temperatura normalizado para una temperatura de referencia  $T^*$ , eventualmente la  $T_g$ . A este tipo de representación se la denominada representación

de fragilidad, aunque sea más conveniente la denominación de representación de cooperatividad.<sup>102</sup> Algunos estudios revelan que aquellos polímeros que presentan un valor grande de  $n$  para la relajación segmental, presentan tiempos de relajación segmental que cambian más drásticamente en la representación en función de la temperatura normalizada para  $T^*$ .

Como ya se mencionó anteriormente, un modo de obtener el tiempo de relajación es a través de la frecuencia a la cual ocurre el máximo en la relajación, mediante la relación  $\tau=1/(2\pi F_{\max})$ . La fragilidad de un sistema se puede definir como  $D = A/T_0$ , donde  $A$  y  $T_0$  han sido definidos en la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann.<sup>21</sup>

El valor de la fragilidad para las diferentes muestras estudiadas en este capítulo viene dada en las tablas III-2, III-4 y III-5. En ellas se observa que, a pesar de que existe una cierta variación con la cristalinidad de los parámetros característicos de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann (ec. III-xii), la fragilidad del sistema prácticamente varía muy poco. Ngai y sus colaboradores consideran que en un material amorfo la cooperatividad de la relajación  $\alpha$  es la misma que el material semicristalino,<sup>103</sup> y por tanto la fragilidad también lo es. Sin embargo, el hecho de que por encima de una determinada temperatura el material cristalice hace imposible la comparación entre el tiempo de relajación del material amorfo y del semicristalino en el mismo rango de temperatura. En la figura III-43 se han representado, para todos los materiales estudiados en este capítulo, los valores de  $F_{\max}$  calculados mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann. En primer lugar, se observa una clara influencia de la rigidez molecular en la dependencia de la frecuencia del proceso  $\alpha$ . El valor mínimo de rigidez alcanzado corresponde al PEEK, con un valor  $D=1.5$ . Gráficamente, esto se refleja en un aumento de la pendiente de las curvas para  $T = T^*$ . En segundo lugar, a pesar de que en cada polímero, la fragilidad es poco dependiente de la cristalinidad, se observan curvas diferentes, especialmente en la zona de alta temperatura (altas frecuencias). Esto indica que la cristalinidad, aunque afecta débilmente al parámetro de fragilidad, sí lo hace al valor calculado de  $F_0$ , que físicamente corresponde a la frecuencia del

movimiento en el límite de altas frecuencias. Existen trabajos<sup>104</sup> en los que se sugiere la idea de que el parámetro pre-exponencial en la ecuación de VFT para sistemas amorfos tiene que ser próximo a  $10^{13}$  Hz. Nuestros resultados indican que en el caso de materiales semicristalinos, el valor de  $F_0$  es bastante menor. En el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) se observa que la fragilidad decrece a medida que crece la concentración de HV. A juzgar por la estructura química de estos copolímeros, era de suponer que fuese al contrario.<sup>100</sup> Sin embargo, como se ha señalado, las diferencias en cristalinidad podrían alterar esta tendencia.

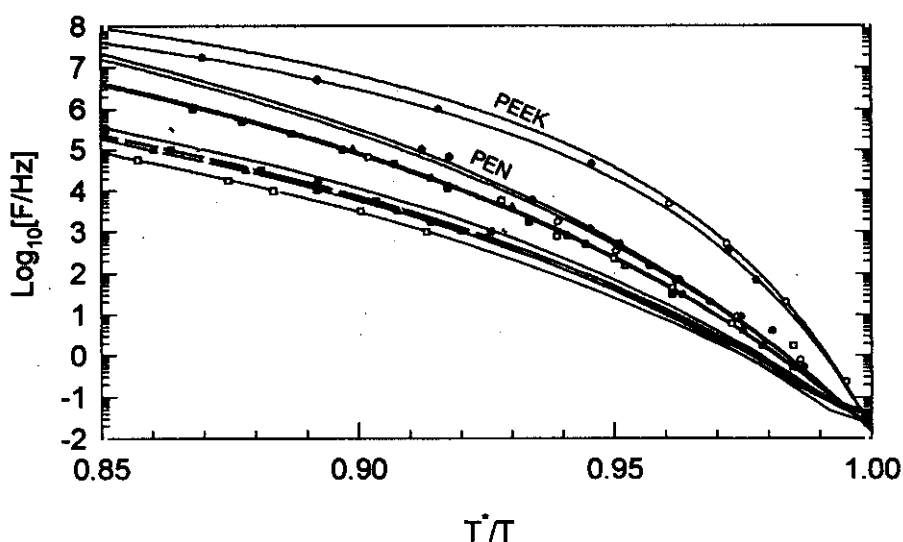


Figura III-43: Representación de Angell para todas la muestras estudiadas en este capítulo. semicristalinas seleccionadas. (—) copolímeros de P(HB)-co-P(HV) , (—) PEN y (—) PEEK. Las curvas están normalizadas a  $T^*$  que es la temperatura a la cual el tiempo de relajación  $\tau$  es 10s.

Los parámetros de Havriliak-Negami, obtenidos a partir del tratamiento fenomenológico de las curvas de la relajación  $\alpha$ , presentan también una clara dependencia con la cristalinidad. En general se observa que, cuanto mayor es la cristalinidad, más ancha y simétrica es la curva de relajación y menor es el valor del esfuerzo dieléctrico  $\Delta\epsilon$ . Los parámetros de forma de la relajación del PEN, que se muestran en la parte inferior de la figura III-38, indican que la relajación  $\alpha$

correspondiente a la muestra amorfa es asimétrica. Sin embargo, la aparición de un porcentaje de cristalinidad del orden del 12% hace que la relajación  $\alpha$  se transforme en simétrica y se ensanche. Según la figura III-38, el parámetro  $c$  es muy sensible a la presencia de cristalinidad. De acuerdo con el modelo propuesto por Schonhals y Schlosser,<sup>105</sup> el valor de  $n=b \cdot c$  donde  $b$  y  $c$  son los parámetros que aparecen en la ecuación de HN, está relacionado con la dinámica local de las cadenas, mientras que el parámetro  $m=b$  está relacionado con la correlación a grandes escalas del movimiento de segmentos de diferentes cadenas. Por ello, el valor de  $b$  se verá muy afectado por los cambios en la microestructura, mientras que la influencia sobre el valor de  $b \cdot c$  será menor. Los valores en la figura III-38 siguen este modelo ya que el valor de  $b$  para la relajación  $\alpha$ , por ejemplo, pasa de estar entre 0.6 y 0.7 para PEN amorfo, a valores cercanos a 0.2 para PEN semicristalino. Sin embargo,  $b \cdot c$  se mantiene prácticamente constante e igual a 0.2 independientemente de la cristalinidad. Lo mismo sucede en el caso del PEEK, (figura III-40). Tanto el parámetro  $b$  como el  $c$  sufren un cambio sustancial dependiendo de si la muestra es amorfa o semicristalina. El valor de  $b$  para la relajación  $\alpha$ , por ejemplo, pasa de valores mayores que 0.7 para PEEK amorfo, a valores en torno a 0.35 para PEEK semicristalino. Sin embargo,  $b \cdot c$  tanto para PEEK semicristalino como para PEEK amorfo, tiene un valor próximo a 0.35. En el caso de las relajación  $\alpha$  de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV), presentadas en la figura III-36, se observa que la relajación se hace más estrecha cuanto mayor es el contenido de HV, es decir, el parámetro  $b$  aumenta cuando el contenido de HV aumenta. Sin embargo, el producto de  $b \cdot c$  toma un valor de aproximadamente 0.35, prácticamente independiente de la concentración de HV en el copolímero.

Por lo que respecta al esfuerzo dieléctrico,  $\Delta\epsilon$ , el principal efecto de la cristalinidad es una disminución de su valor. Considerando que  $\Delta\epsilon$  está directamente relacionado con la concentración de dipolos que participan en la relajación, (ec. III-i), es de esperar que la incorporación de dipolos a los cristales provoque su inmovilización y la consecuente reducción en el valor de  $\epsilon''$ .

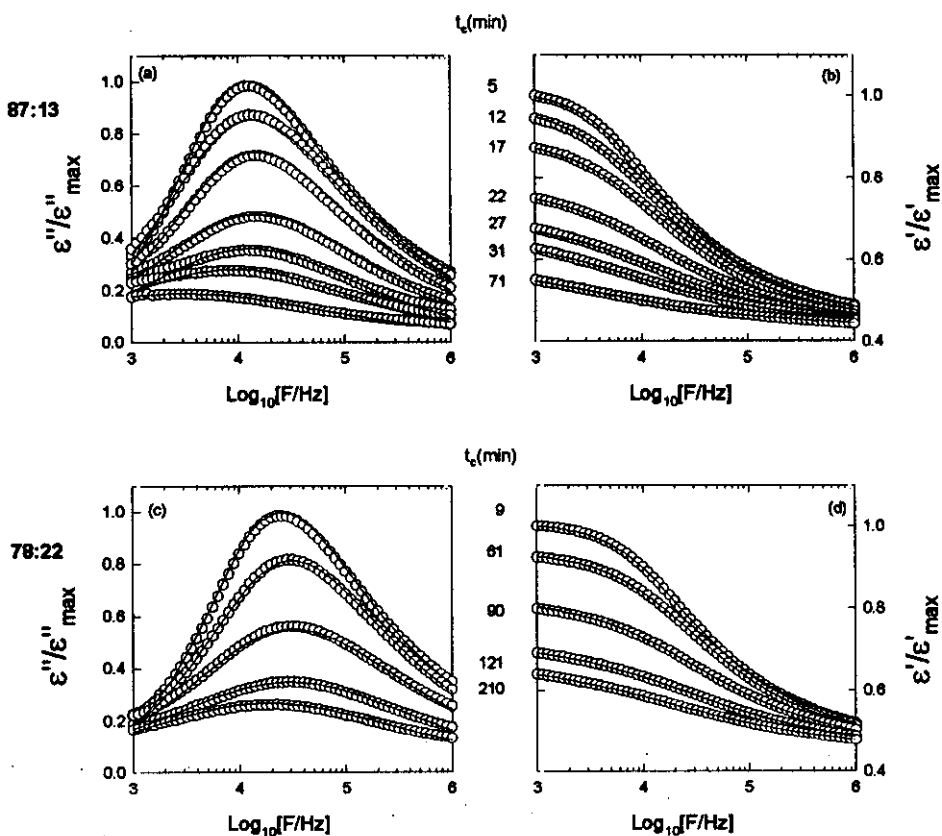
En su dependencia con la temperatura, el parámetro  $\Delta\epsilon$  también presenta ciertas peculiaridades dependiendo de si se consideran muestras amorfas o semicristalinas. Tanto en el caso de PEN amorfo como en el de PEEK amorfo se observa que el valor de  $\Delta\epsilon$  disminuye cuando la temperatura aumenta. Este comportamiento es predicho por la ecuación de Fuoss-Kirwood-Frolich (ec. III-i). Sin embargo, en las muestras en las que existe un porcentaje de cristalinidad, este parámetro, o bien se mantiene constante, o bien aumenta ligeramente en función de la temperatura.

### III.3. Evolución de la dinámica durante el tiempo real de un proceso de cristalización.

#### III.3.1. Variación de la relajación dieléctrica $\alpha$ en los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) durante la cristalización

Para el estudio de un proceso de cristalización en tiempo real, es preciso que el tiempo de medida sea más corto que el tiempo característico de cristalización. En particular, para estudiar en tiempo real mediante espectroscopía dieléctrica un proceso de cristalización que se desarrolla en dos horas aproximadamente, se requieren medidas dieléctricas en tiempos menores que un minuto. En el caso analizado aquí, a la temperatura de medida,  $T_c=303\text{K}$ , la relajación  $\alpha$  de las muestras amorfas se encuentra centrada alrededor de  $10^4$  Hz (figura III-44). La relajación  $\alpha$  está centrada en el rango de frecuencias entre  $10^3\text{Hz}$  y  $10^6\text{Hz}$ .<sup>91</sup> En este rango de frecuencias, cada medida isotérmica dura 34 seg.

En la figura III-44 se ilustra para dos copoliésteres seleccionados (HB:HV=87:13 y HB:HV=78:22), la evolución, en tiempo real, de la relajación  $\alpha$  durante un proceso de cristalización isotérmica a  $T_c = 303.0 \pm 0.5\text{K}$ . Las figuras III-44(a) y III-44(b) presentan los valores normalizados de  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  para el copoliéster de concentración 87:13. Debajo, en las figuras III-44(c) y III-44(d) se presentan los valores normalizados de  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  para el copoliéster de concentración 78:22. En las figuras III-44(a) y III-44(c) cada curva muestra la dependencia de  $\epsilon''$  con la frecuencia para diferentes tiempos de cristalización. La curva inicial a  $t=0$ , corresponde a los copolímeros amorfos, obtenida según se describió en la sección II.2.2.

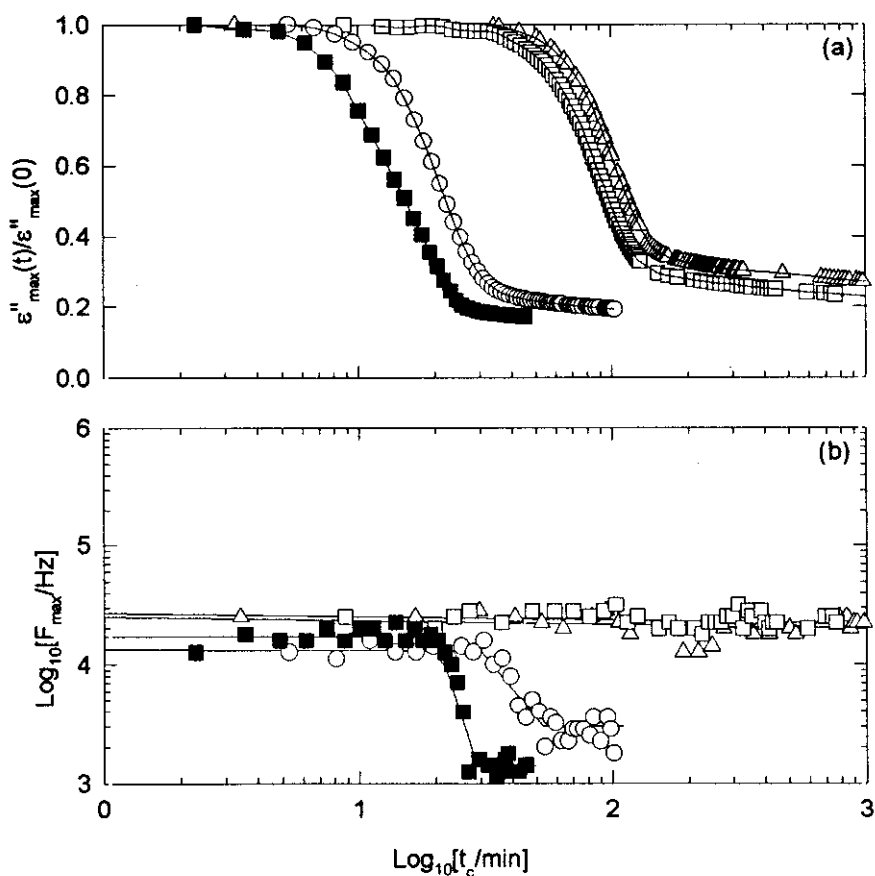


**Figura III-44 :** Evolución en tiempo real del valor normalizado  $\epsilon''/\epsilon''_{\max}$  (a) y (c) y del valor normalizado  $\epsilon'/\epsilon'_{\max}$  (b) y (d), en función de la frecuencia, para los copoliésteres con concentraciones 87:13 y 78:22, durante el proceso de cristalización isotérmica a  $T_c=303.0\pm 0.5K$ .  $\epsilon''_{\max}$  y  $\epsilon'_{\max}$  son los valores máximos medidos de  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  respectivamente. Los números entre las dos figuras indican los tiempos de cristalización seleccionados. Las líneas continuas corresponden a los ajustes de acuerdo a la ecuación de HN. Los parámetros obtenidos de estos ajustes vienen representados en la figura III-50.

A medida que la cristalización avanza, se pueden observar dos efectos importantes. En primer lugar, existe una reducción de la intensidad de la relajación  $\alpha$  caracterizada por un decrecimiento en el valor máximo de  $\epsilon''$  y un descenso en la magnitud del salto,  $\epsilon'(10^6)-\epsilon'(10^3)$  en  $\epsilon'$ . En segundo lugar, se observa un desplazamiento en la posición de la frecuencia a la cual ocurre el máximo en  $\epsilon''$ ,  $F_{\max}$ , hacia frecuencias menores, para tiempos de cristalización  $t_c > 27\text{min}$  en el caso del copoliéster con concentración 87:13. Adicionalmente, se aprecia en la figura III-44(a) y (b), que el máximo en  $\epsilon''$  se ensancha progresivamente y el escalón que



presenta  $\epsilon'$  se va suavizando a medida que avanza el tiempo de cristalización. Las figuras III-44(c) y III-44(d) muestran los valores de  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  para el copolímero de concentración 78:22 de modo análogo al de las figuras III-44(a) y III-44(b). La variación de  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$ , en este caso, presenta características similares a las observadas para el copolímero con concentración 87:13. La principal diferencia radica en el desplazamiento en  $F_{\max}$  que para el copolímero 78:22 es muy pequeño. Un resumen de los resultados comentados arriba para todos los copolímeros investigados viene dado en la figura III-45.



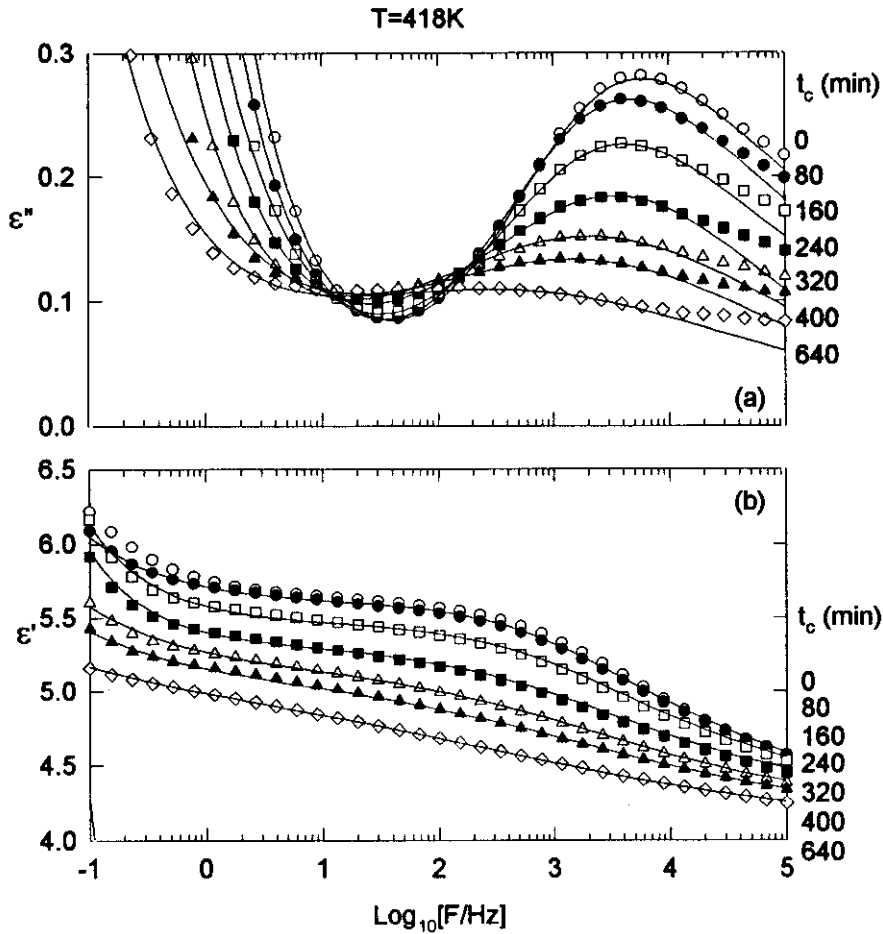
*Figura III-45:* (a) Variación relativa del valor máximo de pérdidas dieléctricas  $\epsilon''_{\max}(t)/\epsilon''_{\max}(0)$  y (b) variación de la frecuencia a la que ocurre dicho valor máximo,  $F_{\max}$ , en función del logaritmo del tiempo de cristalización, para los copoliésteres investigados. (■) 94:6, (○) 87:13, (□) 78:22 y (Δ) 74:26

En esta figura se han representado los valores de  $\epsilon''_{\max}$  normalizados a su valor inicial y los valores de  $F_{\max}$  en función del tiempo de cristalización en escala logarítmica, para los diferentes copoliésteres estudiados. Los datos para el homopolímero, 100:0, no están incluidos debido a su rápida cinética de cristalización (ver figura III-5). En el inicio del experimento,  $t=0$ , la cristalinidad de la muestra 100:0 es del 60%. Como se puede apreciar, a medida que avanza el tiempo, el valor normalizado de  $\epsilon''$  desciende siguiendo una sigmoideal que consiste en un plató inicial, donde prácticamente no hay cambios en el valor de  $\epsilon''$ . La duración de este plató depende del contenido molar de HV, siendo mayor para los copoliésteres con mayor concentración de HV. Después, hay un descenso brusco del valor de  $\epsilon''$  para alcanzar después un segundo plató. Este valor mínimo de  $\epsilon''/\epsilon''_{\max}$  depende también claramente del contenido molar en HV. Cuanto menor es el contenido en HV menor es el valor final que se alcanza.

En la figura III-45(b) se observa que la reducción del valor de  $F_{\max}$  a medida que se desarrolla el proceso de cristalización sólo es clara en aquellas muestras con concentraciones molares más pequeñas de HV, (94:6 y 87:13). Por el contrario, en las muestras con mayor concentración molar de HV,  $F_{\max}$  se mantiene prácticamente constante en función del tiempo de cristalización.

### III.3.2. Variación de la relajación dieléctrica $\alpha$ de PEN durante un proceso de cristalización.

Se realizaron experimentos dieléctricos isotérmicos en la zona de la relajación  $\alpha$  para estudiar su evolución con el tiempo de cristalización. Las temperaturas seleccionadas para ese experimento fueron  $T_c=418\text{K}$  y  $T_c=433\text{K}$ . La figura III-46 muestra la evolución de la relajación dieléctrica en función del tiempo de cristalización en el experimento realizado a  $T_c=418\text{K}$ .



*Figura III-46*: Evolución de las pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$  (a) y la constante dieléctrica  $\epsilon'$  (b) durante un proceso de cristalización a la temperatura de  $T_c=418K$ , a tiempos de cristalización seleccionados:  $t_c=0$  (O), 80 (●), 160 (□), 240 (■), 320 (Δ), 400 (▲) y 640 (◇) min. Las líneas continuas muestran los ajustes de las curvas a la ecuación de Havriliak-Negami.

En la figura III-46 se observan características similares a las que se observaron en la cristalización de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) presentada en la sección anterior. En primer lugar, se produce una reducción de la intensidad de la relajación  $\alpha$  conforme aumenta el tiempo de cristalización. También cuando transcurre el tiempo de cristalización, la relajación se desplaza hacia frecuencias más bajas, esto es, se produce un desplazamiento hacia frecuencias más bajas del pico en  $\epsilon''$  lo que quiere decir que la frecuencia a la cual ocurre este máximo,  $F_{max}$ , disminuye. Para caracterizar estos dos hechos se han representado en la figura III-

47 la variación del máximo del valor de las pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''_{max}$ ) y del logaritmo de la frecuencia del máximo ( $F_{max}$ ), en función del tiempo de cristalización. En este caso también,  $\epsilon''_{max}$  presenta una disminución sigmoïdal para las dos temperaturas estudiadas. La frecuencia del máximo,  $F_{max}$ , se mantiene constante durante el tiempo en el cual el valor de  $\epsilon''_{max}$  desciende bruscamente y sólo cuando el valor de  $\epsilon''_{max}$  llega a un plató,  $F_{max}$  desciende. En el caso de la temperatura de cristalización mayor, la diferencia entre la  $F_{max}$  inicial y  $F_{max}$  final es menor que para la temperatura de cristalización menor.

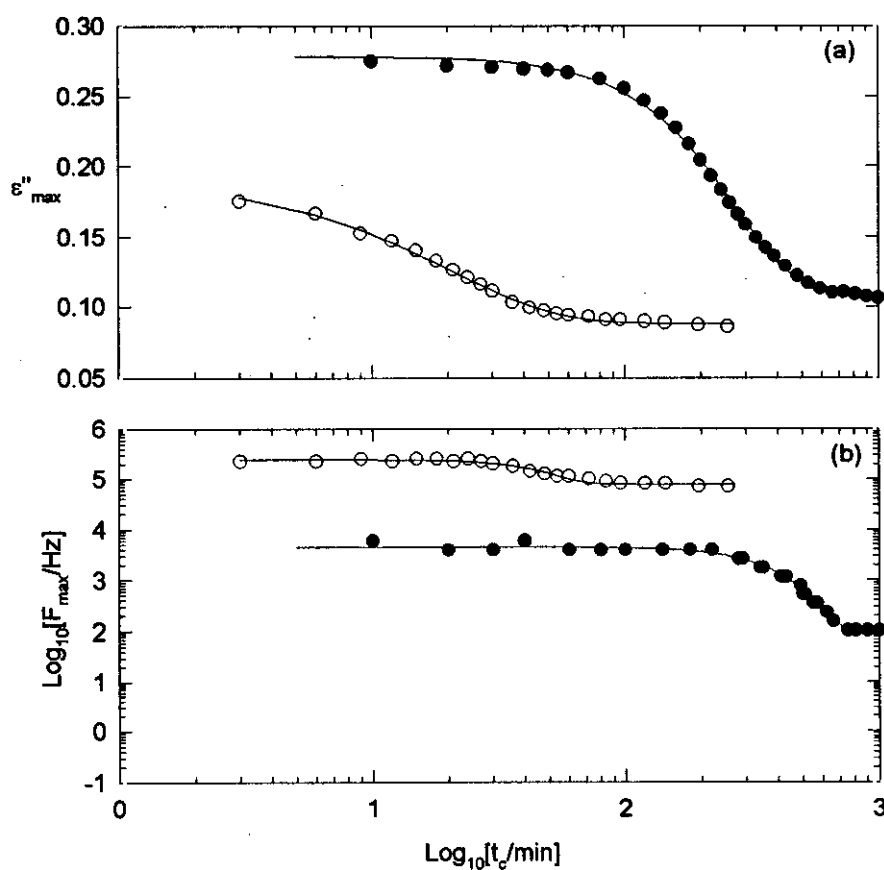


Figura III-47: (a) Variación del valor máximo de pérdidas dieléctricas  $\epsilon''_{max}(t)$  y (b) variación del logaritmo de la frecuencia a la que ocurre dicho valor máximo,  $F_{max}$ , en función del logaritmo del tiempo de cristalización, en PEN a dos temperaturas de cristalización.  $T_c=418\text{K}$  (●) y  $T_c=433\text{K}$  (○).

### III.3.3. Variación de la relajación dieléctrica $\alpha$ de PEEK durante un proceso isotérmico de cristalización.

Para estudiar la evolución de la relajación  $\alpha$  de PEEK con el tiempo de cristalización, se realizaron dos experimentos dieléctricos isotérmicos a  $T_c=428\text{K}$  y  $T_c=433\text{K}$ .

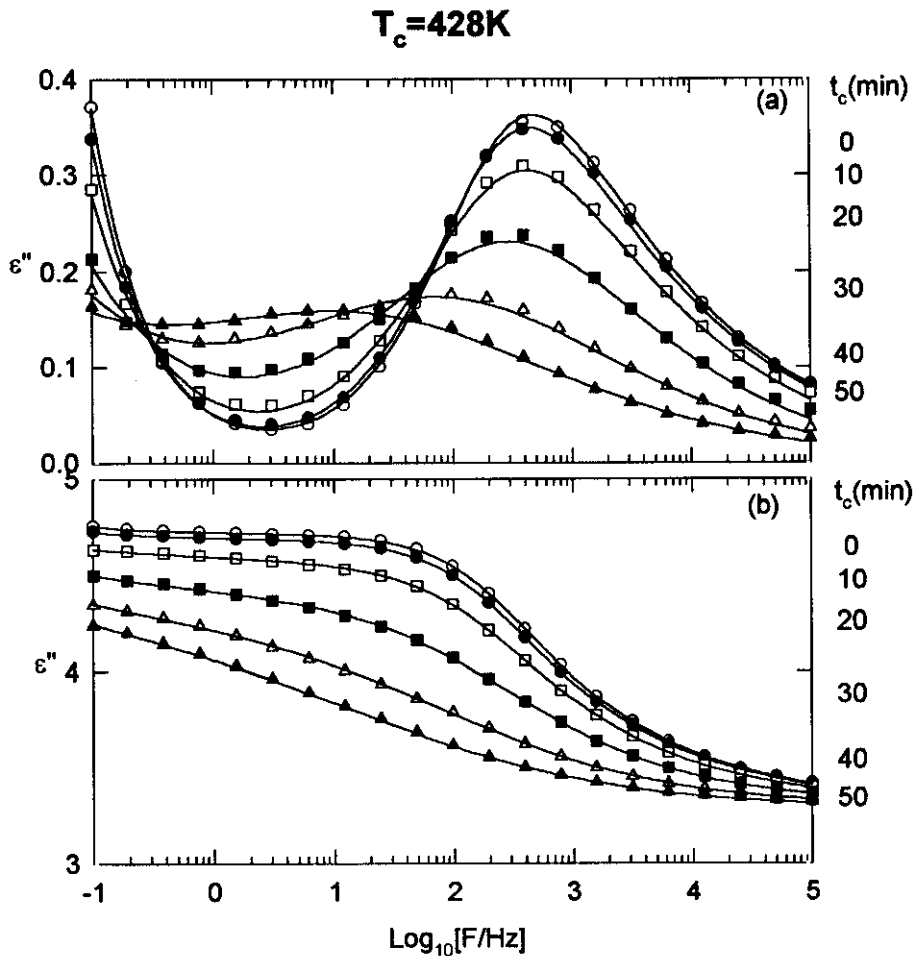
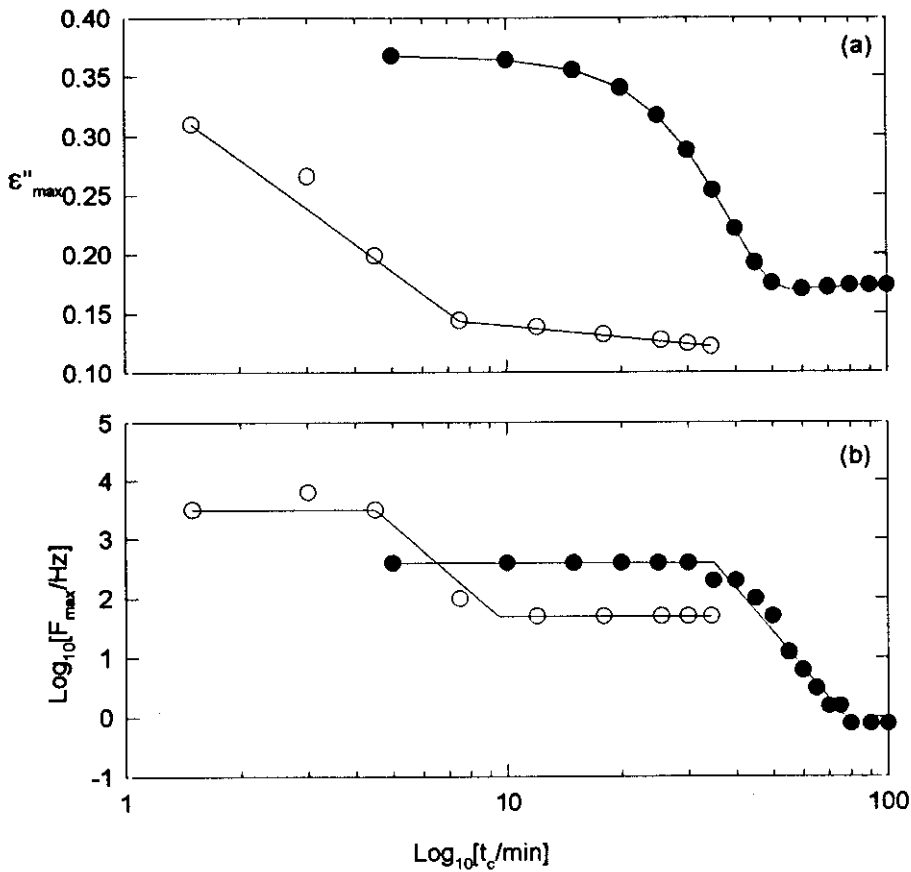


Figura III-48: Valor de las pérdidas dieléctricas  $\epsilon''$  (a) y de la constante real dieléctrica (b), en función de la frecuencia, durante el tiempo real de un proceso de cristalización isotérmica a  $T_c=428\text{K}$ , a tiempos de cristalización seleccionados. Las líneas continuas son los ajustes HN, de acuerdo con la ecuación de HN (ec. I-xv)  $t_c = 0$  (O), 10 (●), 20 (□), 30 (■), 40 (Δ) y 50 (▲) min.

La figura III-48 presenta los cambios que se producen en tiempo real en la relajación  $\alpha$  de PEEK durante un proceso de cristalización a  $T_c=428K$ . Las figuras III-48 (a) y III-48(b) muestran los valores de  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  respectivamente. En la figura III-48 (a) cada curva muestra la dependencia de  $\epsilon''$  con la frecuencia, para tiempos de cristalización determinados. La curva inicial,  $t=0$ , corresponde al material completamente amorfo.

Como se determinó en la sección III.1.1, el proceso de cristalización de PEEK a la temperatura de  $T=433K$  es bastante rápido. Para el experimento de cristalización a esta temperatura, el rango de frecuencias fue seleccionado de modo que la medida se realizase en el menor tiempo posible, que permitiese que la curva de relajación estuviese definida, especialmente durante los primeros estadios de cristalización. En nuestro caso, a la temperatura de  $T_c=433K$  la relajación  $\alpha$  de las muestras amorfas se encuentra centrada alrededor de  $10^4$  Hz aproximadamente y para  $T_c=428K$ , la relajación del material amorfo se encuentra centrada alrededor de  $10^3$ Hz.

Al igual que en los experimentos en los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) y en PEN, a medida que el proceso de cristalización se desarrolla, se produce una reducción de la intensidad de la relajación  $\alpha$  cuando aumenta el tiempo de cristalización y un desplazamiento de la frecuencia a la cual ocurre el máximo en el valor de las pérdidas dieléctricas ( $F_{max}$ ). Estos dos efectos están presentados en la figura III-49. En esta figura está representado el valor del máximo en el valor de  $\epsilon''$ ,  $\epsilon''_{max}$ , en función del tiempo de cristalización para dos temperaturas de cristalización. Se observa que el valor máximo de  $\epsilon''$  desciende siguiendo una curva sigmoideal durante los procesos de cristalización estudiados. De los dos procesos estudiados, el más lento es el que se ha realizado a temperatura menor. El valor final de  $\epsilon''_{max}$  es menor cuanto mayor es la temperatura del experimento, inversamente a lo que sucedía con el valor máximo de la cristalinidad (figura III-11). En la figura III-49 se ha representado la frecuencia a la cual ocurre el máximo en función del tiempo de cristalización para las dos temperaturas estudiadas.



*Figura III-49: Variación del valor máximo de  $\epsilon''$  (a) y la frecuencia a la cual ocurre dicho máximo,  $F_{\text{max}}$ , (b), en función del tiempo de cristalización ( $t_c$ ) para  $T_c=428\text{K}$  (●) y  $T_c=433\text{K}$  (○).*

### III.3.4. Tratamiento fenomenológico de las curvas de relajación.

Se realizó un análisis en términos de la ecuación fenomenológica de Havriliak-Negami de todas las curvas de relajación presentadas en las secciones anteriores. Las líneas continuas en las figuras que representan  $\epsilon''$  y  $\epsilon'$  frente a la frecuencia corresponden a los ajustes a la ecuación HN (ecuaciones (A-24) y (A-25) del apéndice). En algunos de los casos ha sido necesario incluir un término de conductividad, según se ha descrito en el apéndice A.1. y la ecuación a la que ha sido ajustada es la ecuación (A-29) del apéndice.

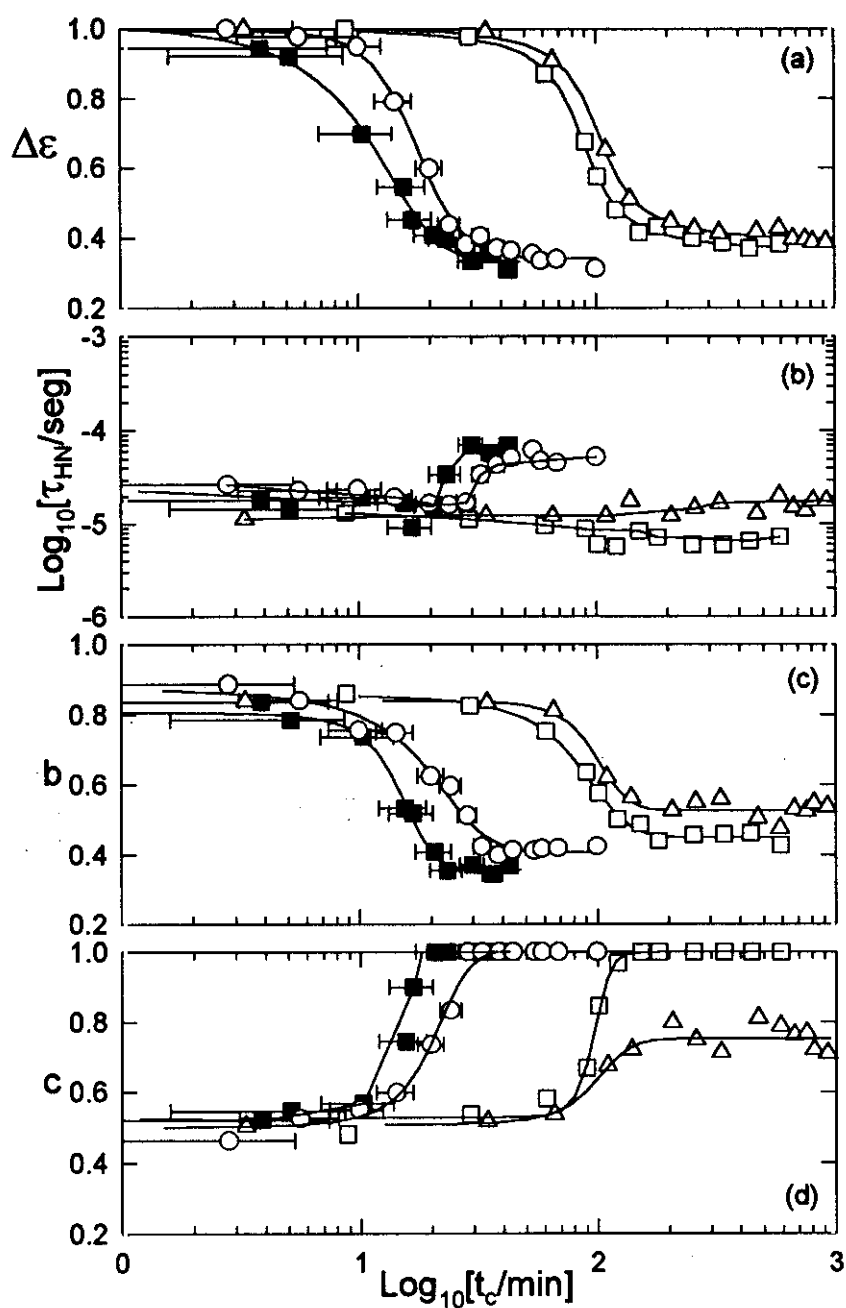


Figura III-50: Evolución durante el tiempo real de cristalización de  $\Delta\varepsilon$  normalizado, tiempo central de relajación  $\tau_0$  y los parámetros  $b$  y  $c$  para todas los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) investigados. Los símbolos indican las diferentes concentraciones: (■) 94:6, (O) 87:13, (□) 78:22 y (Δ) 74:26 Las líneas continuas son simplemente de referencia.



Los parámetros obtenidos durante los experimentos de cristalización isotérmica de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV), están presentados en la figura III-50 en función del logaritmo del tiempo de cristalización.

La variación con forma sigmoideal de los parámetros dieléctricos presentados en la figura III-50 parece seguir las mismas pautas que el aumento de cristalinidad mostrado en la figura III-8. Las curvas de relajación iniciales, es decir, las correspondientes a las muestras amorfas, son asimétricas ( $c \approx 0.5$ ) y presentan parámetros de forma similares ( $b$  y  $c$ ). En todos los casos, a medida que el tiempo de cristalización aumenta, se produce una reducción de la asimetría de la relajación, como muestra el aumento del parámetro  $c$  hacia el máximo valor posible ( $c = 1$ ). Al mismo tiempo, se produce un descenso del parámetro  $b$ , lo que indica un ensanchamiento de las curvas de relajación. El valor normalizado de la intensidad de la relajación ( $\Delta\epsilon$ ), que sufre un descenso claro en las primeras etapas de la cristalización, depende de la cantidad de HV y se estabiliza a tiempos de cristalización suficientemente largos. El tiempo central de relajación  $\tau_{HN}$ , decrece ligeramente para tiempos de cristalización cortos y después, para los copolímeros con concentración 87:13 y 94:6, empieza a aumentar, mientras que para el resto de los copolímeros permanece constante. En este punto, hay que mencionar que en los primeros momentos de cristalización, la función de distribución de tiempos de relajación no es simétrica ( $c \neq 1$ , figura III-50 (d)). En este caso,  $\tau_{HN}$  difiere del tiempo de relajación medio  $\langle \tau \rangle = 1/(2\pi F_{max})$ .

Para el PEN, los parámetros calculados de acuerdo con la descripción fenomenológica de Havriliak Negami, están presentados en la figura III-51. A partir de estos resultados se pueden apreciar las siguientes características. En primer lugar, se produce una reducción de la asimetría, como indica el aumento del parámetro  $c$  hacia el valor máximo ( $c=1$ ). En segundo lugar, aumenta el ensanchamiento de las curvas de relajación como muestra el descenso del parámetro  $b$  y en último lugar, se produce un descenso del esfuerzo dieléctrico  $\Delta\epsilon$ .

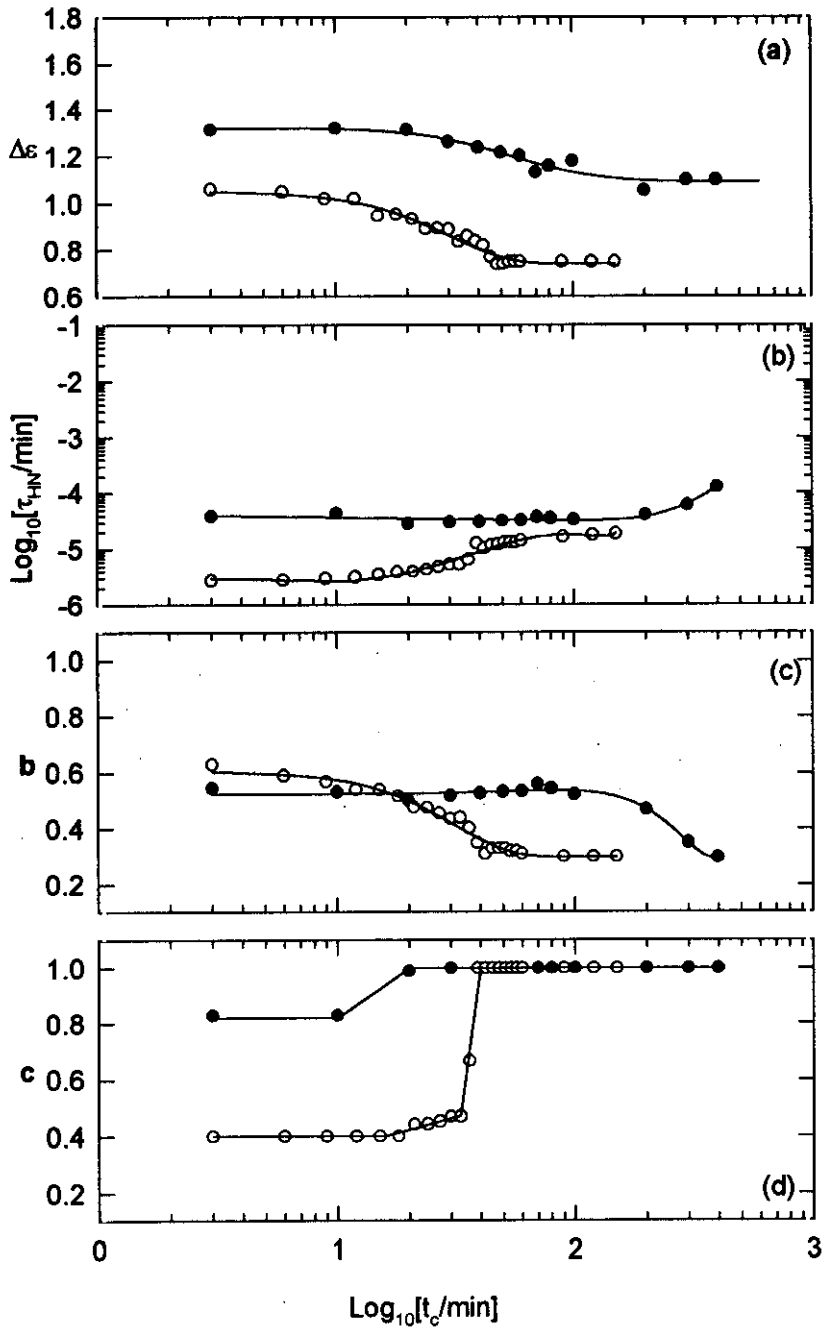


Figura III-51: Evolución en tiempo real de  $\Delta\varepsilon$ ,  $b$  y  $c$ , y el tiempo central de relajación  $\tau_{1H}$  durante los procesos de cristalización isotérmica de PEN a las temperaturas  $T_c=418\text{K}$  (●), y  $T_c=433\text{K}$  (○). Las líneas continuas son sólo de referencia.

III.3. Experimentos dieléctricos de cristalización.  
Tratamiento fenomenológico.

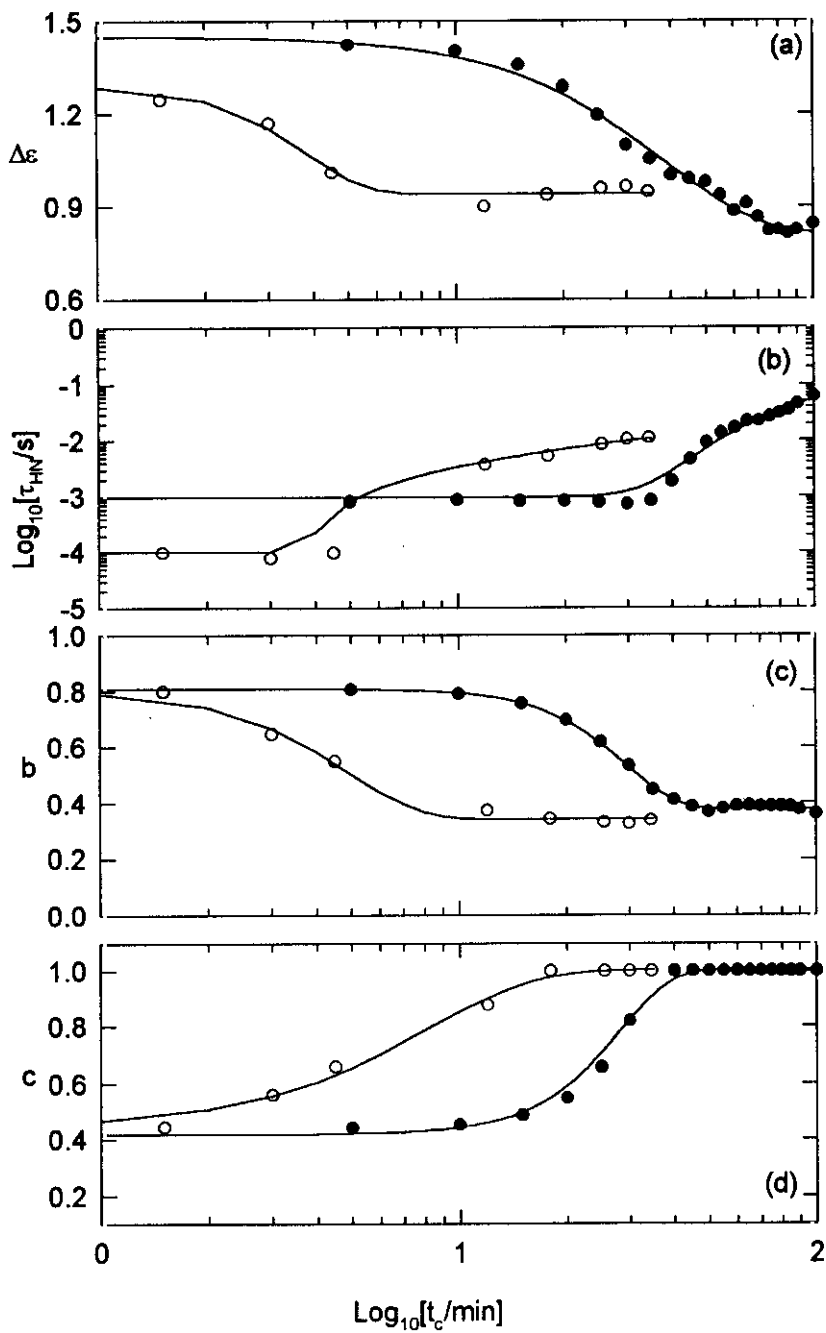


Figura III-52: Evolución en tiempo real de  $\Delta\epsilon$ ,  $b$  y  $c$ , y el tiempo central de relajación  $\tau_{THN}$  durante los procesos de cristalización isotérmica de PEEK a las temperaturas  $T_c=428\text{K}$  (●), y  $T_c=433\text{K}$  (○). Las líneas continuas son sólo de referencia.

Se observa que el parámetro de ensanchamiento simétrico  $b$  disminuye también de forma sigmoïdal en los dos procesos. Sin embargo, el parámetro de ensanchamiento no simétrico,  $c$ , aumenta hacia su valor máximo  $c=1$ . La relajación por tanto, se va haciendo simétrica a medida que el proceso de cristalización se desarrolla. El tiempo central de relajación  $\tau_{HN}$ , se mantiene constante en función del tiempo durante el cual el resto de los parámetros están sufriendo una variación fuerte y cuando estos se estabilizan,  $\tau_{HN}$  crece para tiempos de cristalización largos.

En el caso de PEEK los parámetros calculados de acuerdo con la descripción fenomenológica de Havriliak Negami también siguen los patrones establecidos en los dos ejemplos anteriores. Estos parámetros están presentados en la figura III-52. Similarmente a lo que ocurría en PEN y en cada uno de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV), se produce en primer lugar, una reducción de la asimetría a alta frecuencia, como indica el aumento del parámetro  $c$  hacia el valor más alto posible ( $c=1$ ). En segundo lugar, aumenta el ensanchamiento de las curvas de relajación como muestra el descenso del parámetro  $b$  y en tercer lugar, se produce un descenso del esfuerzo dieléctrico  $\Delta\varepsilon$ .

En la figura III-52(a) se observa también que, en los procesos de cristalización a las dos temperaturas,  $\Delta\varepsilon$  desciende fuertemente durante los primeros momentos del proceso de cristalización para estabilizarse después a tiempos más largos. Se observa un comportamiento similar en el parámetro de ensanchamiento simétrico  $b$  figura III-52(c). Por otro lado, el parámetro de ensanchamiento no simétrico,  $c$ , figura III-52(d), aumenta hacia su valor máximo  $c=1$ , indicando que las curvas de relajación se simetrizan a medida que se desarrolla la cristalización. El tiempo central de relajación  $\tau_{HN}$ , decrece inicialmente y después aumenta, para finalmente estabilizarse para tiempos de cristalización largos, figura III-52 (b).

### III.3.5. Discusión.

**III.3.5.i. Distribución del material móvil.**

De acuerdo con la ecuación de Kirwood Frolich (ecuación III-i),  $\Delta\epsilon$  es proporcional al número de dipolos que contribuyen al proceso de relajación.

$$\Delta\epsilon \propto \frac{n}{T} g(T) \mu^2(T) \quad \text{Ec. III-i}$$

En la ecuación III-i  $n$  es el número de dipolos,  $\mu$  ese el momento dipolar efectivo y  $g$  es el factor de correlación que contiene contribuciones de la correlación dipolar inter e intramolecular.

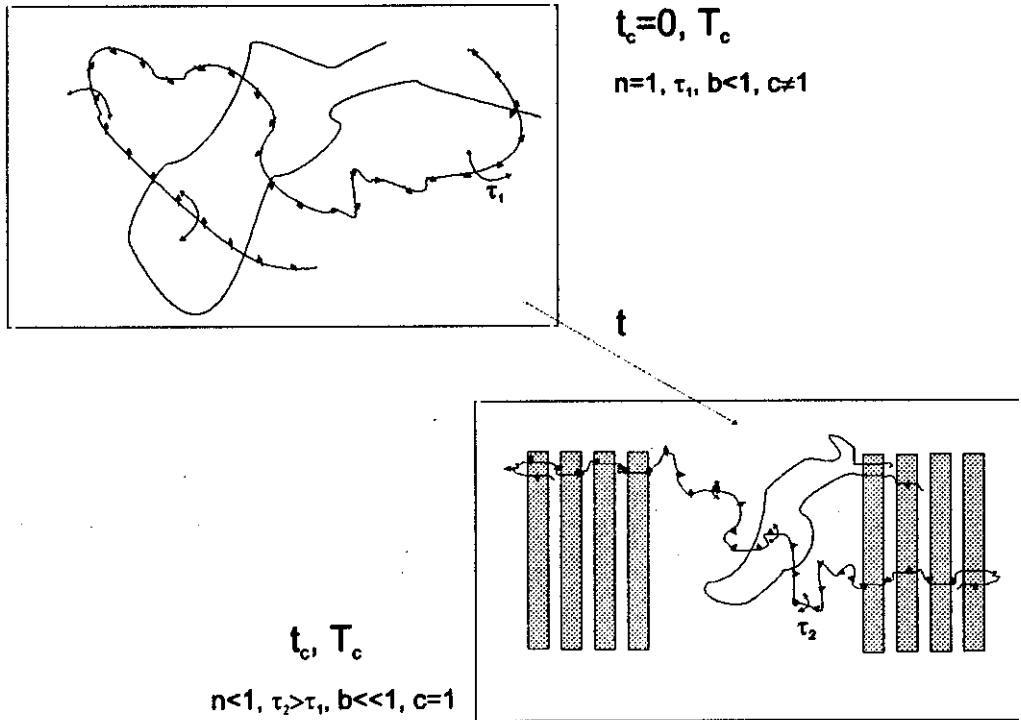
En las figuras III-50, III-51 y III-52 se observa que, durante los procesos de cristalización,  $\Delta\epsilon$  desciende fuertemente durante los primeros momentos del proceso de cristalización para estabilizarse después a tiempos más largos. Este hecho indica que la cantidad de dipolos móviles disminuye cuando el tiempo de cristalización avanza debido a la incorporación de estos a la fase cristalina. Un efecto común a los tres tipos de polímeros investigados es que la disminución en  $F_{\max}$  comienza en el momento en el que  $\Delta\epsilon$  alcanza el plató final.

**III.3.5.ii. Movilidad molecular.**

Teniendo en cuenta que  $(2\pi F_{\max})^{-1}$  es un tiempo de relajación promedio, el descenso observado en el valor de  $F_{\max}$ , sugiere un disminución de la movilidad de la cadena cuando se va produciendo el proceso de cristalización. Esta ralentización es dependiente de la temperatura de cristalización. Por ejemplo, para el PEN a la temperatura de cristalización  $T_c=428$ ,  $[\text{Log}(F_{\max})]_{t_c=0} - [\text{Log}(F_{\max})]_{t_c \rightarrow \infty} = 2.71$ , lo que significa que en este caso, la frecuencia a la cual ocurre el máximo de la relajación desciende cerca de tres ordenes de magnitud durante el proceso de cristalización. Para una temperatura de cristalización más alta,  $T_c=433\text{K}$ ,  $[\text{Log}(F_{\max})]_{t_c=0} - [\text{Log}(F_{\max})]_{t_c \rightarrow \infty} = 1.81$ . La variación de  $F_{\max}$  en este caso es menor de dos ordenes de magnitud.

**III.3.5.iii. Distribución de tiempos de relajación durante el proceso de relajación.**

La evolución de la relajación  $\alpha$  durante los procesos de cristalización estudiados en este capítulo a través de los parámetros  $b$  y  $c$  indica que el desarrollo de la microestructura en estos materiales produce en la distribución de tiempos de relajación un ensanchamiento y simetrización. Este hecho se observa generalmente en una gran variedad de polímeros.<sup>(28,85,92,106)</sup>



*Esquema III-4:* Movimientos de larga escala que ocurren en el material amorfo y semicristalino. Las flechas en las cadenas indican los dipolos ( $n$ ) y las flechas curvadas indican la amplitud del movimiento.

Con el desarrollo de la cristalinidad aparecen restricciones a las posibles conformaciones.<sup>28</sup> Los segmentos de cadena polimérica incluidos en los cristales impiden completamente la movilidad de los segmentos enlazados. Esto afecta a los movimientos de gran escala, más que a los movimientos locales. En este caso podemos invocar el modelo de Schlosser y Schönhals para interpretar los resultados.<sup>29</sup> De acuerdo con este modelo, el descenso observado en  $b$  es debido al desarrollo de una restricción al movimiento a gran escala, cuando la cristalinidad se desarrolla y el sistema se va cubriendo de esferulitas. Por otro lado, como se infiere de las figuras III-50 (b),(c), III-51 (b),(c) y III-52 (b), (c) el valor del producto  $b \cdot c$

no varía de manera significativa. Esto implicaría que los movimientos en escalas menores estarían menos afectados por el proceso de cristalización.

Un resumen de lo observado experimentalmente se describe en el esquema III-4. La muestra inicialmente amorfa presenta un número de dipolos  $n$  con un tiempo de relajación promedio  $\tau_1$  y con una distribución de tiempos asimétrica ( $c \neq 1$ ). Al cristalizar, como consecuencia de la restricción impuesta por los cristales, el tiempo de relajación promedio aumenta, el número de dipolos móviles disminuye por la incorporación de algunos de ellos a la fase cristalina y la distribución se simetriza.

### **III.4. Dinámica restringida en PEEK estudiada mediante dispersión incoherente de neutrones.**

La dinámica de la fase amorfa en un material semicristalino puede ser considerada como el resultado de un proceso de auto-confinamiento entre la restricción geométrica que van imponiendo las regiones cristalinas a medida que se desarrolla la cristalinidad. Se supone que existe una interacción muy fuerte entre la fase amorfa y la cristalina, si tenemos en cuenta que las cadenas poliméricas en la fase amorfa pueden entrar y salir de los cristales. Como se ha concluido anteriormente, los experimentos de relajación y calorimetría reflejan la existencia de distintos niveles de movilidad en la fase amorfa.

Los experimentos de dispersión incoherente de neutrones son muy útiles para el estudio de la dinámica de polímeros. Por un lado, la posibilidad de medir la transferencia de energía entre el neutrón y el polímero permite el estudio de la dinámica tanto por encima como por debajo de  $T_g$ . Por otro lado, a partir de la dependencia de la intensidad incoherente dispersada con el vector de transferencia de momento,  $q$ , puede obtenerse información sobre las características geométricas y escala de longitudes de los movimientos moleculares.<sup>(62,107)</sup>

En este capítulo se estudiará la relajación de la fase amorfa de PEEK confinada entre sus cristales, mediante dispersión incoherente de neutrones.

Según se describió en la sección II.3.3, se realizaron dos tipos de experimentos:

1. Experimentos elásticos, en los que no hay transferencia de energía entre los neutrones y la muestra.
2. Experimentos cuasielásticos, en los que sí se produce una pequeña transferencia de energía.



### III.4.1. Aspectos teóricos.

A partir del análisis de la dispersión de neutrones por una muestra, es posible obtener la sección eficaz de dispersión,  $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ . Dicha sección eficaz da la fracción de neutrones dispersados dentro del ángulo sólido  $d\Omega$  alrededor de una determinada dirección y con energía  $E = \hbar\omega$ . Esta magnitud está relacionada con las funciones de dispersión coherente  $S_{coh}(\vec{q}, \omega)$  e incoherente  $S_{inc}(\vec{q}, \omega)$  mediante:

$$\frac{d^2\Omega}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \left[ \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S_{coh}(\vec{q}, \omega) + \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(\vec{q}, \omega) \right] \quad \text{Ec. III-xiv}$$

donde  $k_i$  y  $k_f$  son los valores absolutos de los vectores de onda de los neutrones incidentes y dispersados respectivamente y  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  es el vector de transferencia de momento del neutrón y  $\sigma_{coh}$  y  $\sigma_{inc}$  son las secciones eficaces coherente e incoherente respectivamente del proceso de dispersión núcleo-neutrón.<sup>108</sup> La función de dispersión incoherente está relacionada con la función de correlación de Van Hove,  $G_s(\vec{r}, t)$ , mediante una transformación de Fourier en espacio y tiempo. La función de correlación de Van Hove da la probabilidad de que, si una partícula está en un instante arbitrario de tiempo en un punto determinado, la misma partícula se encuentre después de un tiempo  $t$ , a una distancia  $\vec{r}$ . De un modo similar, la función de dispersión coherente es la doble transformada de Fourier, en espacio y en tiempo, de  $G(\vec{r}, t)$ , que nos da la probabilidad de que si una partícula se encuentra en un punto dado, en un instante dado, otra partícula, eventualmente la misma, se encuentre a una distancia  $\vec{r}$  después de un tiempo  $t$ .  $S_{coh}(\vec{q}, \omega)$  es diferente de cero para  $\omega = 0$ , sólo alrededor de determinados valores de  $\vec{q}$ , que corresponden a los máximos de Bragg. Para  $\omega \neq 0$ , alrededor de los picos de Bragg, pueden contribuir al valor de  $S_{coh}(\vec{q}, \omega)$  las excitaciones colectivas tales como fonones acústicos. En nuestro experimento, esas regiones de  $\vec{q}$  son evitadas. Por tanto, la intensidad dispersada puede considerarse,

prácticamente incoherente. La sección eficaz de dispersión incoherente del hidrógeno es muy grande en comparación con las secciones eficaces de dispersión de otros átomos como carbono y oxígeno. En el caso particular de PEEK, la relación entre  $\sigma_{inc}(\vec{q}, \omega)$  y la sección eficaz total,  $\sigma_t(\vec{q}, \omega)$ , es alrededor de 0.87. Por tanto, a partir de las medidas de  $d^2\sigma/d\Omega d\omega$ , se puede obtener  $S_{inc}(\vec{q}, \omega)$  para los átomos de hidrógeno en la cadena polimérica.

En un material de bajo peso molecular, un movimiento molecular, se puede descomponer en general, en movimientos rotacionales, vibracionales y traslacionales. Sin embargo, en un polímero la situación es más compleja. Para el análisis de nuestros datos experimentales consideraremos que el movimiento está formado por la combinación de un movimiento vibracional y un proceso de relajación. En este caso, si suponemos que ambos movimientos están desacoplados y dado que la componente inelástica está muy separada de la componente cuasielástica, la función de dispersión incoherente  $S_{inc}(\vec{q}, \omega)$  puede ser descrita mediante:<sup>(108,109)</sup>

$$S_{inc}(q, \omega) = S_{inc}^{vib}(q, \omega) \otimes S_{inc}^{rel}(q, \omega) \quad \text{Ec. III-xv}$$

En la ecuación III-xv  $\otimes$  indica el producto de convolución en  $\omega$  y  $S_{inc}^{vib}(q, \omega)$  la función de dispersión incoherente de un movimiento vibracional, que viene dada por la ecuación:

$$S_{inc}^{vib}(q, \omega) = \exp\left[-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle q^2\right] \cdot \delta(\omega) \quad \text{Ec. III-xvi}$$

La ecuación III-xvi expresa el factor de Debye-Waller donde  $\langle u^2 \rangle$  es el valor cuadrático medio de la amplitud de la vibración del protón.<sup>62</sup>

Para el proceso de relajación, la función de dispersión incoherente se puede describir mediante dos componentes, una de ellas cuasielástica y la otra elástica (ec. III-xvii).

$$S_{inc}^{rel}(q, \omega) = A_o(q) \cdot \delta(\omega) + [1 - A_o(q)] \cdot L(\omega, \Gamma(q)) \quad \text{Ec. III-xvii}$$

En la ecuación III-xvii,  $L(\omega, \Gamma(q))$  es una función de relajación de semianchura a mitad de altura (HWHM)  $\Gamma(q)$  y  $A_o(q)$  es la función de dispersión incoherente elástica (EISF).

En el tratamiento de los datos, se realizó una convolución de  $S_{inc}(q, \omega)$  con la resolución experimental del espectrómetro. A partir del ajuste de los datos experimentales, se obtuvieron los valores de  $L(\omega, \Gamma(q))$  y  $A_o(q)$ . En un segundo paso, se aplicaron modelos más específicos para analizar la dependencia con  $q$  de  $\Gamma(q)$  y  $A_o(q)$  y de este modo obtener información acerca de los parámetros geométricos de la dinámica.

### III.4.2. Dispersión elástica incoherente de neutrones en PEEK.

Mediante el método de ventana elástica fija descrito en la sección II.3.3, se puede medir la función de dispersión elástica incoherente  $S_{inc}(q, \omega=0)_T$  para diferentes valores de  $q$  en función de la temperatura. A la temperatura de 4K se supone que los movimientos en el polímero están completamente congelados. Definimos por tanto una intensidad elástica incoherente dispersada  $I(q, T)$  como:

$$I(q, T) = \frac{S_{inc}(q, \omega = 0)_T}{S_{inc}(q, \omega = 0)_{4K}} \quad \text{Ec. III-xviii}$$

La figura III-53 muestra la variación de  $I(q, T)$  para  $q=1.95\text{\AA}^{-1}$  en función de la temperatura. La velocidad de calentamiento fue de 1.5K/min. Se observa que  $I(q, T)$  decrece cuando la temperatura aumenta, lo que indica que se activan movimientos con la temperatura. En la figura III-53 es importante señalar dos puntos. Primero, la aparición de un escalón discontinuo a 446K, en el cual  $I(q, T)$  aumenta. Si comparamos con el diagrama de DSC para el PEEK amorfo, (figura II-1), este efecto puede ser asociado al comienzo del proceso de cristalización.

En segundo lugar, se observa un efecto de histéresis entre los ciclos de calentamiento y de enfriamiento entre 560K y 630K. En el ciclo de calentamiento, para  $T > 630\text{K}$  la intensidad elástica decrece dramáticamente indicando que la

mayoría de la intensidad inicial se ha convertido en cuasielástica y se ha desplazado fuera de la resolución experimental del espectrómetro en esta configuración experimental.

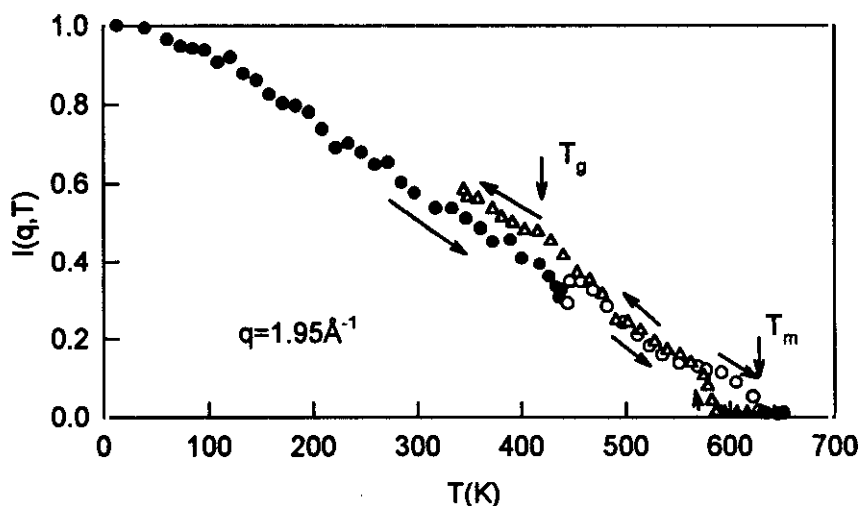


Figura III-53: Representación de  $I(q,T)$  en función de la temperatura para  $q=1.95 \text{ \AA}^{-1}$  durante un ciclo de calentamiento y uno de enfriamiento. Los diferentes símbolos representan: (●) fase amorfa durante el ciclo de calentamiento y el de enfriamiento, (○) fase semicristalina durante el ciclo de calentamiento y (Δ) fase semicristalina durante el ciclo de enfriamiento.

Si comparamos de nuevo con la gráfica de DSC (figura II-1), este efecto puede ser asociado a la fusión total de los cristales. En el ciclo de enfriamiento posterior, el valor de  $I(q,T)$  permanece igual a cero hasta  $T=580$ K y en este punto recobra repentinamente valores similares a los que tenía en el ciclo de calentamiento previo hasta  $T=446$ K. En este rango ( $580\text{K} > T > 446\text{K}$ ) la muestra cristaliza desde el fundido. Para temperaturas más bajas, se obtienen valores mayores de  $I(q,T)$  que los obtenidos durante el ciclo previo de calentamiento. Este efecto está asociado con el hecho de que durante el ciclo inicial de calentamiento la muestra es amorfa hasta  $446$ K, mientras que en el ciclo de enfriamiento la muestra es semicristalina.

A temperaturas  $T < 450$ K sólo se producen movimientos vibracionales en la muestra y la mayoría de la intensidad dispersada es elástica y por tanto entra dentro

de la ventana fija con  $A_o(q, T)_T=1$ . En este caso,  $I(q, T)$  sigue una dependencia de tipo  $q^2$ , de acuerdo con:

$$\text{Ln} I(q, T) = -1/3 \left( \langle u(T)^2 \rangle - \langle u(4K)^2 \rangle \right) \cdot q^2 \quad \text{Ec. III-xix}$$

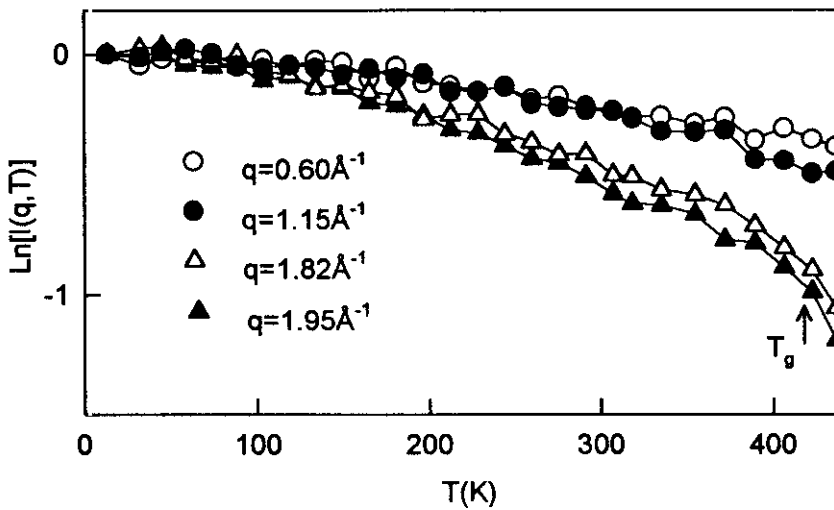


Figura III-54 :  $\text{Ln} I(q, T)$  en función de la temperatura para los valores de  $q$  seleccionados. Estos valores están indicados en el interior de la figura.

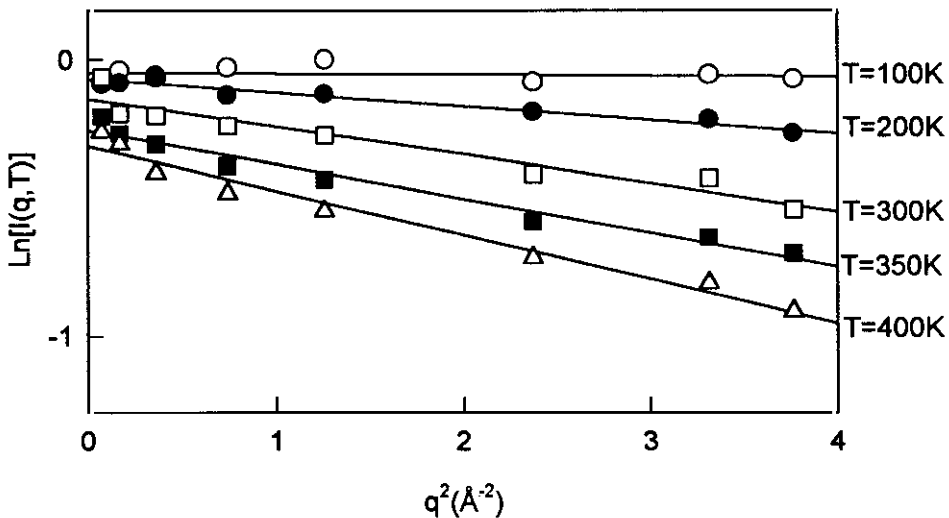


Figura III-55 : Logaritmo de la función de dispersión incoherente elástica frente a  $q^2$  para las temperaturas indicadas.

La figura III-54 muestra una representación de  $\text{Ln} I(q, T)$  para unos valores seleccionados de  $q$  en función de la temperatura hasta  $T=440\text{K}$ . En este rango de

temperaturas, la muestra de PEEK es todavía amorfa. En la figura III-55 está representado  $I(q, T)$  para diferentes temperaturas, menores que 440K. Aparecen desviaciones de la linealidad a bajo  $q$  y ninguna de las curvas extrapola a cero lo cual es una indicación de la existencia de efectos de dispersión múltiple.<sup>110</sup>

A partir de la pendiente de las curvas en la figura III-55, es posible obtener el valor de la media cuadrática del desplazamiento del movimiento vibracional ( $\langle u^2(T) \rangle - \langle u^2(4K) \rangle$ ). Los valores calculados están representados en función de la temperatura en la figura III-56. De acuerdo con la aproximación armónica:

$$\langle u^2(T) \rangle = \langle u_o^2 \rangle + \frac{\delta \langle u_1^2 \rangle}{\delta T} T \quad \text{Ec. III-xx}$$

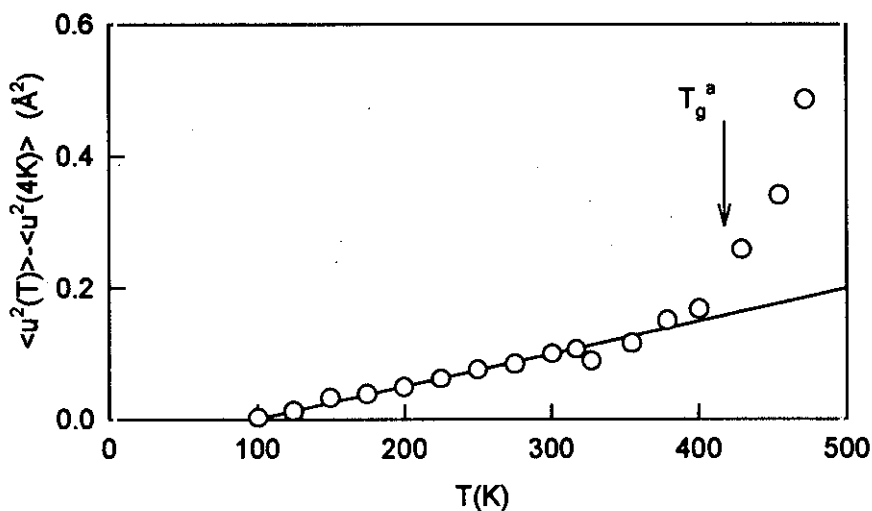


Figura III-56: Valor de la media cuadrática del desplazamiento ( $\langle u^2(T) \rangle - \langle u^2(4K) \rangle$ ) en función de la temperatura.

Se observa que  $\langle u^2(T) \rangle$  varía linealmente con la temperatura hasta 400K. (figura III-56). La variación del valor medio del desplazamiento con la temperatura calculada a partir de esa gráfica nos da un valor de  $\delta \langle u_1^2 \rangle / \delta T = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^2 \text{ K}^{-1}$ . Para temperaturas cercanas a  $T_g$  se observa una desviación de la linealidad. Parte de la intensidad sale de la ventana elástica. Este efecto es una indicación de que los movimientos activados por la temperatura tienen una componente que no es elástica. El desplazamiento cuadrático medio calculado a la temperatura de  $T_g$  es  $\approx 0.2 \text{ Å}^2$ . Este valor es comparable al obtenido para el poliisobutileno (PIB) y

menor que el del polibutadieno.<sup>110</sup> Para el PIB se ha sugerido que los impedimentos estéricos de la cadena principal pueden ser responsables de los pequeños valores obtenidos. En el caso del PEEK se puede suponer un efecto parecido debido a la relativa rigidez de la cadena polimérica.

### III.4.3. Dispersión cuasielástica incoherente de neutrones en PEEK.

Se realizaron experimentos de dispersión cuasielástica incoherente de neutrones (IQNS) en PEEK a unas temperaturas determinadas en el rango desde 300K hasta 650K. Las desviaciones de la linealidad de  $\ln I(q,T)$  con la temperatura observadas en las medidas de dispersión elástica incoherente de neutrones (figura III-54) son una indicación de la aparición de movimientos moleculares de relajación no elásticos. La figura III-57 muestra un espectro IQNS para el mayor valor medido de  $q$  ( $1.95\text{\AA}^{-1}$ ) a diferentes temperaturas. En esta figura, los puntos experimentales están representados por círculos. Para temperaturas por debajo de  $T=450\text{K}$  el diagrama de IQNS corresponde al dado por la resolución del espectrómetro. En este caso no es posible detectar ningún ensanchamiento cuasielástico puesto que la intensidad cuasielástica dispersada cae dentro de la resolución experimental del espectrómetro. En este rango de temperaturas, los datos experimentales pueden ser ajustados mediante una función  $\delta(\omega)$ . Cuando la temperatura sube, aparece la componente cuasielástica. Para temperaturas entre 500K y 600K los datos pueden ser ajustados con una función modelo, que consiste en la suma de una  $\delta(\omega)$  y una lorentziana (ec.III-xvii). Las líneas continuas en la figura III-57 representan el mejor ajuste de acuerdo con la función modelo descrita en la ecuación III-xvii y las contribución separada tanto de la función  $\delta(\omega)$  como de la lorentziana convolucionadas con la resolución experimental.

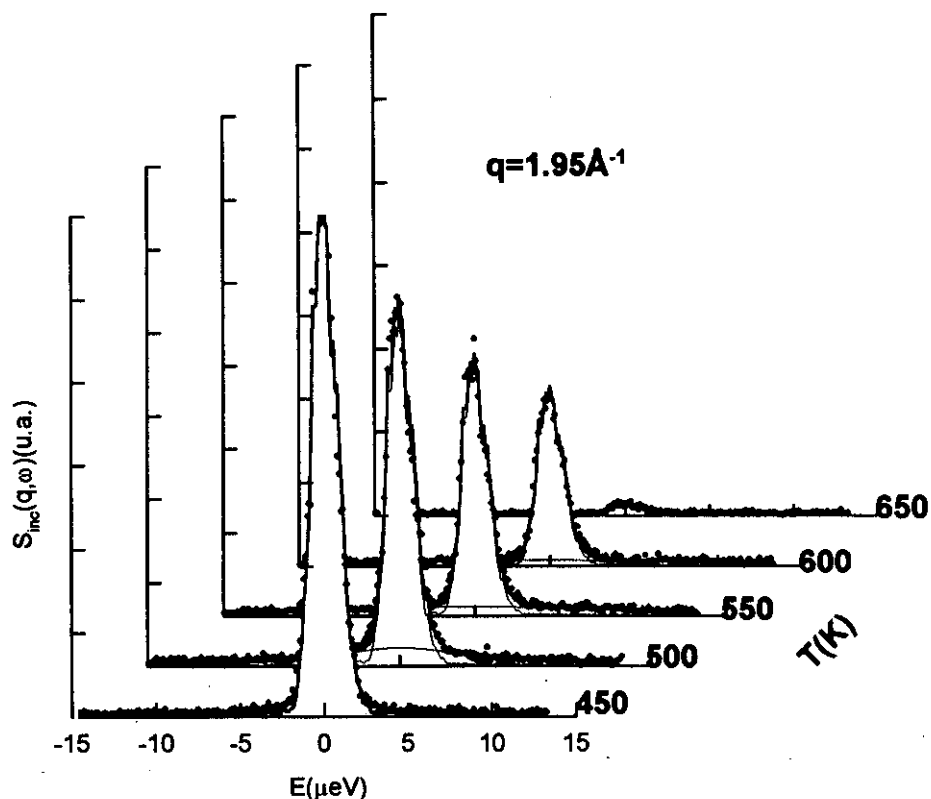


Figura III-57: Espectros de dispersión incoherente cuasielástica de neutrones en PEEK en función de la temperatura para  $q=1.95 \text{ \AA}^{-1}$ . Los puntos experimentales son están representados por círculos. Las líneas continuas representan el ajuste de acuerdo con la ecuación III-xvii, la componente lorentziana y la resolución experimental.

La dependencia en  $q$  del ensanchamiento cuasielástico está mostrada en la figura III-58 donde se presentan los espectros IQNS a una temperatura fija ( $T=550\text{K}$ ) para diferentes valores de  $q$ . Se observa un aumento del ensanchamiento y una disminución de la intensidad del espectro conforme aumenta  $q$ .

A partir del análisis de cada espectro cuasielástico, de acuerdo con la ecuación III-xvii, es posible extraer dos funciones: (a) la función de dispersión elástica incoherente ( $F_{EISF}$ ) definida como la relación entre la intensidad de la función  $\delta(\omega)$  y la intensidad total y (b) la semianchura a media altura del ensanchamiento cuasielástico  $\Gamma(q)$ .



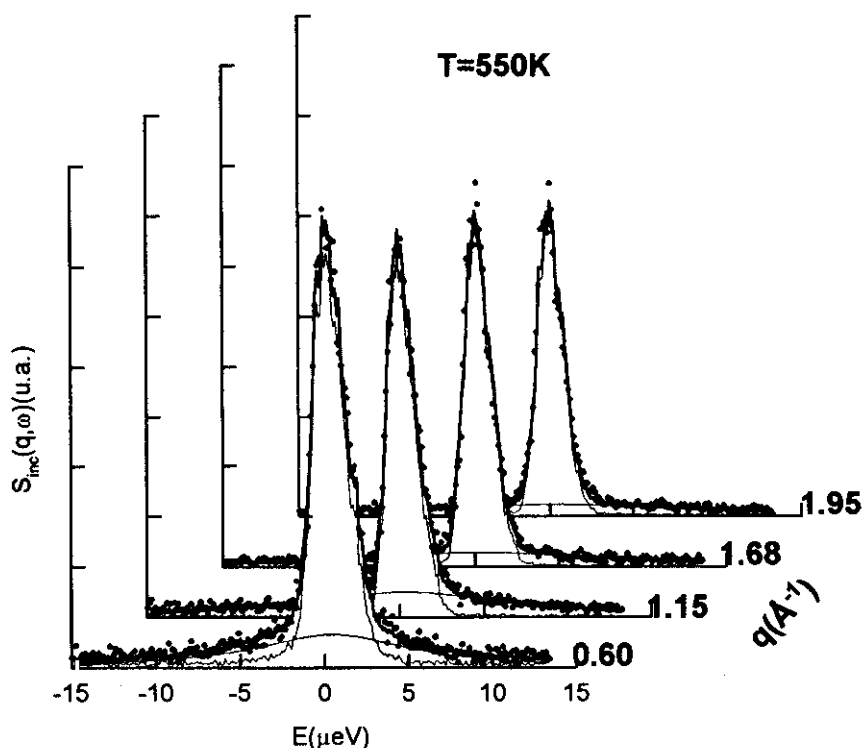


Figura III-58: Espectros de dispersión incoherente cuasielástica de neutrones en PEEK a  $T=550\text{K}$  en función de  $q$ . Los símbolos son iguales que en la figura III-57.

Las figuras III-59 (a) y (b) presentan  $F_{\text{EISF}}$  y  $\Gamma(q)$  en función de  $q$ , obtenidas para los cuatro espectros a temperaturas por encima de  $T=450\text{K}$ . Como se puede observar, los valores de  $F_{\text{EISF}}$  decrecen inicialmente para estabilizarse después. En el estado fundido,  $T=650\text{K}$ , sólo los espectros a bajo  $q$  presentan una componente elástica evidente mientras que para  $q > 0.5\text{\AA}^{-1}$ ,  $F_{\text{EISF}}=0$ . A las temperaturas más altas, se observa que la señal no está dentro de la ventana de observación y sólo es posible medir  $\Gamma(q)$  para  $q < 0.5\text{\AA}^{-1}$ .

### III.4.4. Discusión.

#### III.4.4.i. Difusión por saltos en un volumen restringido.

Como se ha explicado, en los experimentos de IQNS (figuras III-57 y III-58) las contribuciones elástica y cuasielástica indican la existencia de movimientos

moleculares. Por un lado, la existencia de una contribución elástica indica que el movimiento tiene lugar en una geometría restringida.<sup>(111-114)</sup> En este caso,  $A_o(q)$  en la ecuación III-xvii corresponde a la transformada de Fourier del volumen restringido<sup>(108,109)</sup> y la dependencia en  $q$  de  $A_o(q)$  contiene los parámetros geométricos del volumen. Normalmente, la función  $F_{\text{EISF}}$  depende estrictamente de parámetros geométricos y no de la temperatura.<sup>115</sup> Sin embargo, en nuestro caso,  $F_{\text{EISF}}$  presenta una clara dependencia con la temperatura. Esta dependencia con la temperatura de  $F_{\text{EISF}}$  ha sido observada en muestras poliméricas con cierto grado de orden<sup>(113,116)</sup> y sugiere la existencia en la muestra de protones con diferente dinámica.

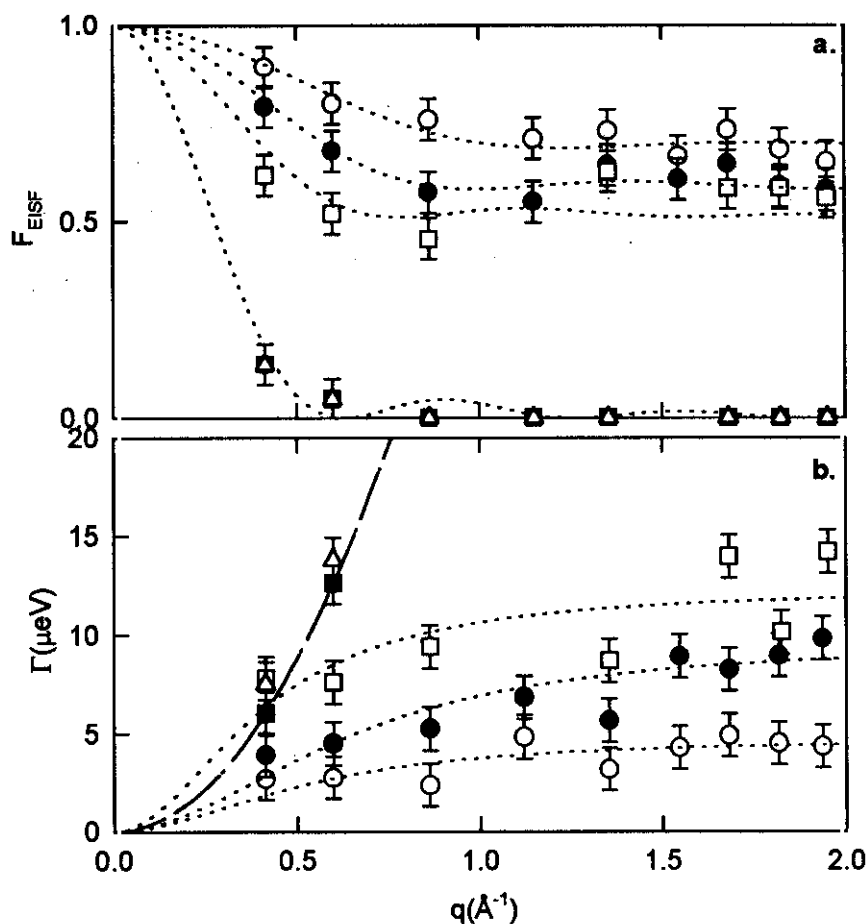


Figura III-59 : (a) Factor de dispersión elástico incoherente,  $F_{\text{EISF}}$  y (b)  $\Gamma(q)$  en función de  $q$  a diferentes temperaturas. (O) 500K, (●) 550K, (□) 600K, (■) 630K y (Δ) 650K. Las líneas de puntos representan el mejor ajuste respecto de la ecuación III-xxiv. Las líneas de trazos son de referencia.

La posibilidad más simple, para incluir este efecto en el modelo, es considerar la existencia de dos tipos de protones dispersores. Una fracción  $n(T)$  que contribuye a un movimiento de difusión por saltos en un volumen restringido y el resto,  $1-n(T)$ , que permanece inmóvil. Podemos por tanto, reescribir la ecuación III-xvii como:

$$S_{inc}(q, \omega) = n(T) \{ A_o(q) \cdot \delta(\omega) + (1 - A_o(q)) L(\omega, \Gamma(q)) \} + (1 - n(T)) \cdot \delta(\omega) \quad \text{Ec. III-xxi}$$

La  $F_{EISF}$  observada, puede ser escrita entonces como:

$$F_{EISF}(q, T) = n(T) [A_o(q) - 1] + 1 \quad \text{Ec. III-xxii}$$

El caso más simple de difusión en un volumen restringido es la difusión en una dimensión de una partícula entre dos paredes rígidas e impermeables. Si consideramos que las dos paredes están separadas por una distancia  $d$ , el factor elástico de dispersión viene dado por:<sup>112</sup>

$$A_o(q) = j_o^2(q \cdot d/2) \quad \text{Ec. III-xxiii}$$

donde  $j_o$  es la función de Bessel esférica de primer tipo de orden cero. Este tipo de modelos geométricos han sido ya aplicados a sistemas poliméricos con grupos aromáticos, que presentan cierto grado de orden.<sup>111</sup> Un ajuste de los valores experimentales de  $F_{EISF}$  a las ecuaciones III-xxii y III-xxiii está dibujado en la figura III-59 (a) mediante la línea de puntos. A las temperaturas de 630K y 650K, en el estado fundido, los valores de  $F_{EISF}$  tienden a cero cuando  $q$  crece siguiendo la forma descrita en la ecuación III-xxiii. Esto indica que todos los protones dispersores están en movimiento, esto es, la ecuación III-xxii es estrictamente válida con  $n(T)=1$ . A partir de los ajustes de  $F_{EISF}$  a los resultados experimentales, se pueden obtener los valores de  $d$  y  $n(T)$ . Estos valores están representados en la figura III-60 y en la tabla III-7. Como se puede observar, ambas magnitudes crecen prácticamente de forma lineal con la temperatura hasta la temperatura de fusión. El aumento de  $n(T)$  con la temperatura indica una progresiva movilización de protones inicialmente inmóviles. En el estado fundido no se observa variación del

número de protones con la temperatura debido a que todos los protones deben estar en movimiento y por tanto  $n(T)=1$ .

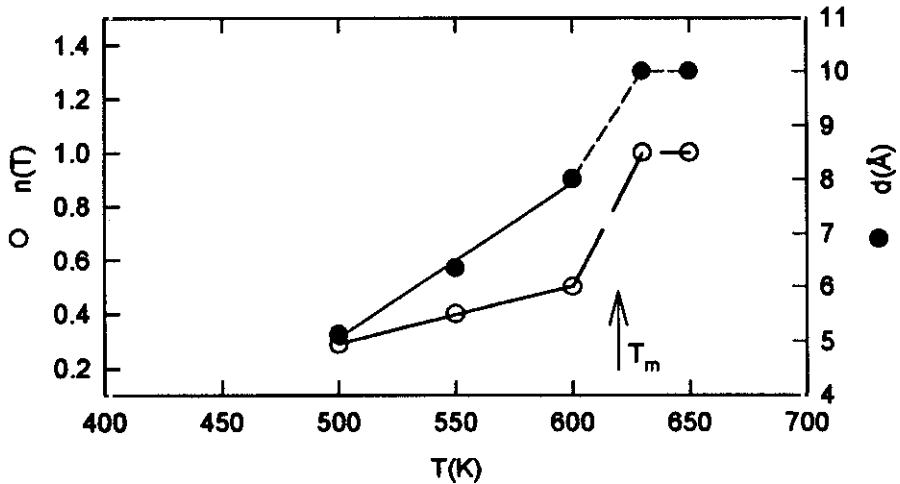


Figura III-60: Dependencia con la temperatura de (O)  $n(T)$  y (●)  $d$  calculados a partir de los espectros IQNS.

$T(K)$	$r_o(\text{Å}^{-1})$	$\tau(s)$	$d(\text{Å})$	$n$
500	2.4	$1.4 \cdot 10^{-9}$	5.1	0.3
550	2.4	$5.3 \cdot 10^{-10}$	6.4	0.4
600	2.9	$3.6 \cdot 10^{-10}$	8.0	0.5
630-650	--	--	10.0	1.0

Tabla III-7: valores de  $r_o$ ,  $\tau$ ,  $d$  y  $n$  obtenidos a partir del análisis de  $F_{\text{EISF}}$  y  $\Gamma(q)$

Los valores experimentales de  $\Gamma(q)$ , figura III-59(b), presentan un comportamiento asintótico a grandes valores de  $q$ . Este hecho indica que no se trata simplemente de un movimiento de difusión continua, ya que en este caso, se esperaría que la dependencia de la semianchura fuese del tipo  $\Gamma(q)=D_{\text{diff}} \cdot q^2$ , donde  $D_{\text{diff}}$  es la constante de difusión.<sup>117</sup> El comportamiento asintótico de  $\Gamma(q)$  a  $q$  grande, puede ser obtenido considerando que la difusión tiene lugar por medio de un mecanismo de saltos entre diferentes puntos.<sup>112</sup> De acuerdo con este modelo, los parámetros característicos son la longitud del salto,  $r_o$  y el tiempo de residencia,

$\tau$ . Si consideramos una distribución gaussiana de longitudes de salto, los datos experimentales de la figura III-59 (b) pueden ser analizados mediante la siguiente expresión:

$$\Gamma(q) = \frac{1}{\tau} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{q^2 r_o^2}{2}\right) \right] \quad \text{Ec. III-xxiv}$$

En la figura III-59 (b) el resultado de ajustar la expresión III-xxiv con los valores experimentales está representado mediante líneas de puntos. A partir de este ajuste, se obtiene un valor característico de la longitud de salto  $r_o \approx 2.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$ . Los valores correspondientes del tiempo de residencia  $\tau$  están dados en la tabla III-7.

En este punto hay que señalar que el análisis previo de  $F_{\text{EISF}}$  se realizó considerando que el movimiento tenía lugar en un volumen restringido, cuyo parámetro característico es  $d(T)$ . Sin embargo, el modelo utilizado para el análisis de  $\Gamma(q)$  descrito en la ecuación III-xxiv predice  $\Gamma(q)=0$  para  $q=0$ , lo cual es cierto para un movimiento que tenga lugar en un volumen infinito. La existencia de una restricción espacial modifica el comportamiento de  $\Gamma(q)$  para valores pequeños de  $q$  especialmente en el rango entre  $0$  y  $2\pi/d$ .<sup>112</sup> Volino y colaboradores calcularon la función de dispersión para una difusión en un volumen restringido de distintas formas geométricas.<sup>113</sup> Hall y Ross<sup>112</sup> calcularon esta función en el caso unidimensional de una difusión por saltos al azar en un volumen restringido por dos paredes, suponiendo una distribución gaussiana de longitudes de saltos. El comportamiento asintótico ( $q \rightarrow 0$ ) para ambos modelos es el mismo. Por simplicidad, consideraremos el modelo de Hall y Ross.<sup>112</sup> Se obtiene la siguiente expresión para la función  $S_{inc}(q, \omega)$ :

$$S_{inc}(q, \omega) = A_o(q \cdot d) \cdot \delta(\omega) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n(q \cdot d) \cdot L(\omega, \Gamma(q \cdot d)) \quad \text{Ec. III-xxv}$$

La expresión III-xxv consta de una componente elástica y otra cuasielástica. La componente elástica viene dada por la función  $\delta(\omega)$  de intensidad  $A_o(q \cdot d)$  dada en

la ecuación III-xxiii. La componente cuasielástica esta formada por una serie de infinitas lorentzianas  $L(\omega, \Gamma_n(q \cdot d))$  cada una de ellas con amplitud  $A_n(q \cdot d)$  dada por:

$$A_n(q \cdot d) = \frac{(2q \cdot d)^2}{[(q \cdot d)^2 - (n\pi)^2]^2} [1 - (-1)^n \cos(q \cdot d)] \quad \text{Ec. III-xxvi}$$

Las semianchuras a media altura,  $\Gamma_n(q \cdot d)$ , de las funciones lorentzianas  $L(\omega, \Gamma_n)$  vienen dadas por:

$$\Gamma_n(q \cdot d) = \frac{1}{\tau} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 r_o^2}{2d^2}\right) \right] \quad \text{Ec. III-xxvii}$$

donde, de nuevo,  $r_o^2$  es la media cuadrática de las longitudes de salto y  $\tau$  es el tiempo de residencia entre dos saltos sucesivos. En este modelo, como se observa en la ecuación III-xxvii, la semianchura de cada función lorentziana es independiente de  $q$ . La dependencia en  $q$  de la suma infinita en la ecuación III-xxv viene de las amplitudes  $A_n$ .

Los parámetros en este modelo son, por tanto,  $\tau$ ,  $d$  y  $r_o$ . Tomando para estos parámetros los valores que aparecen en la tabla III-7, se calculó  $S_{inc}(q, \omega)$  (ecuación III-xxv). Se tuvieron en cuenta 40 términos de la suma infinita. La contribución cuasielástica resultante puede ser ajustada a una sola lorentziana cuya anchura si depende de  $q$ . Esta semianchura se considera la  $\Gamma_{teor}(q)$ . Si tenemos en cuenta que  $A_n$  decrece como  $1/n^4$  para  $q \cdot d$  fijo<sup>118</sup> la serie converge rápidamente y el cálculo, considerando más términos, no modifica los valores de  $\Gamma_{teor}$  obtenidos.

Los valores de  $\Gamma_{teor}$  obtenidos en función de  $q$ , calculados para tres diferentes temperaturas para el polímero semicristalino están representados en la figura III-61 junto con los valores experimentales. Se observa que este modelo describe la tendencia de los datos experimentales dentro del error de las medidas. Más aún, teniendo en cuenta que a valores bajos de  $q$ , se observan las características del movimiento a larga escala, el efecto de las paredes (restricciones) está reflejado en los experimentos ya que  $\Gamma(q) \neq 0$ .

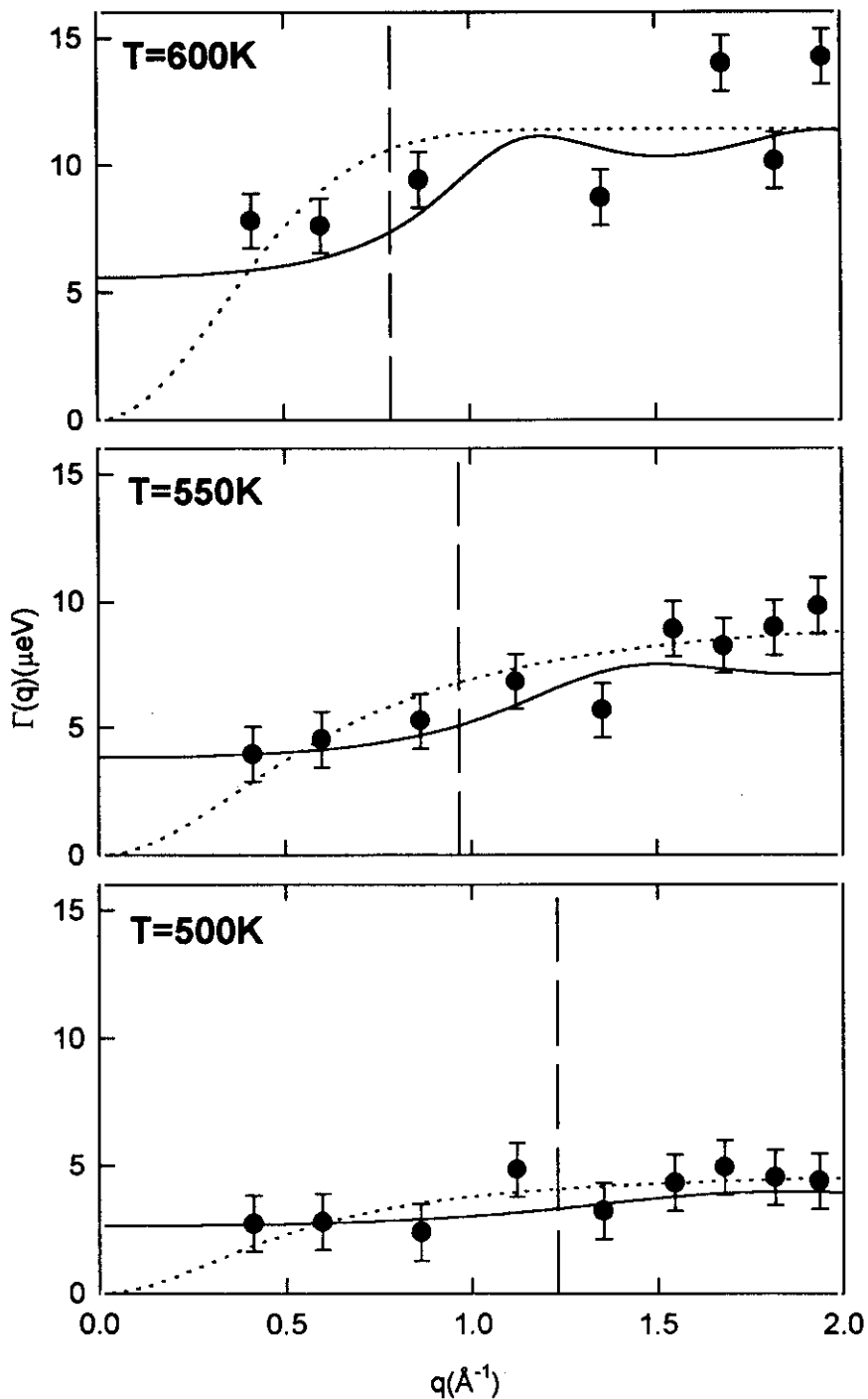


Figura III-61 :  $\Gamma(q)$  en función de  $q$ , para diferentes temperaturas: Las líneas de puntos representan el modelo de difusión por saltos, la línea continua representa la semianchura del ensanchamiento cuasielástico calculado mediante el modelo de difusión por saltos en un volumen restringido. La línea rayada vertical indica el valor de  $q$  correspondiente a la longitud característica del volumen restringido,  $d$ , obtenido a cada temperatura.

De hecho, si comparamos  $\Gamma(q)$  obtenida tanto mediante el modelo de difusión por saltos en un volumen infinito (línea de puntos en la figura III-61), como el modelo de difusión por saltos en un volumen restringido (línea continua en la figura III-61), se observa que las diferencias más importantes aparecen en la región de bajo  $q$ , esto es,  $q < 2\pi/d$  (indicada por la línea rayada en la figura III-61). Sin embargo la limitación experimental en esta zona impide que se realice una descripción más aproximada de la región de bajo  $q$ .

De acuerdo con todo lo expuesto anteriormente, el sentido físico del volumen restringido sería el siguiente: en PEEK, los protones están ligados a un grupo bencénico en la cadena polimérica y por ello, el volumen que pueden explorar es muy limitado. Por otro lado, la interacción con cadenas vecinas restringe también el volumen explorado.

#### III.4.4.ii. Origen molecular del ensanchamiento cuasielástico.

Los valores obtenidos tanto para  $r_0$  como para  $d$  pueden ser interpretados teniendo en cuenta que la distancia protón-protón en un anillo bencénico es de alrededor 4.3 Å. Por ello, los valores de  $d$  calculados son coherentes con el movimiento del protón en un espacio efectivo mayor que el definido por un giro de 180°C del anillo bencénico 'phenil flip'. En este caso, los saltos elementales, caracterizados por  $r_0$ , pueden estar asociados con el movimiento de un protón alrededor de su enlace covalente. La variación de  $d$  con la temperatura (figura III-60), indica que el movimiento no es simplemente un giro o rotación del grupo benceno, sino que también implica un cierto grado de traslación. En apoyo de esta hipótesis, tenemos que señalar que los movimientos localizados del benceno son típicamente más rápidos que los movimientos investigados en el espectrómetro IN10 y aparecen frecuentemente en el rango de energías de los milielectronvoltios.<sup>(62,111)</sup> Más aún, si comparamos la pérdida de intensidad elástica con la temperatura, (figura III-53), con la aparición inicial de un ensanchamiento cuasielástico, refleja que debe haber una componente cuasielástica que probablemente esté asociada a un movimiento localizado, en una escala de frecuencias mayor, esto es, en un rango de energía mayor que el cubierto por este



experimento. Por tanto, es posible asociar el ensanchamiento cuasielástico que aparece en el rango de temperaturas, energías y  $q$  medidos, al proceso de relajación  $\alpha$ . Las medidas de espectroscopía dieléctrica revelan la existencia de un movimiento molecular que da lugar a dicha relajación  $\alpha$  (figura III-39).

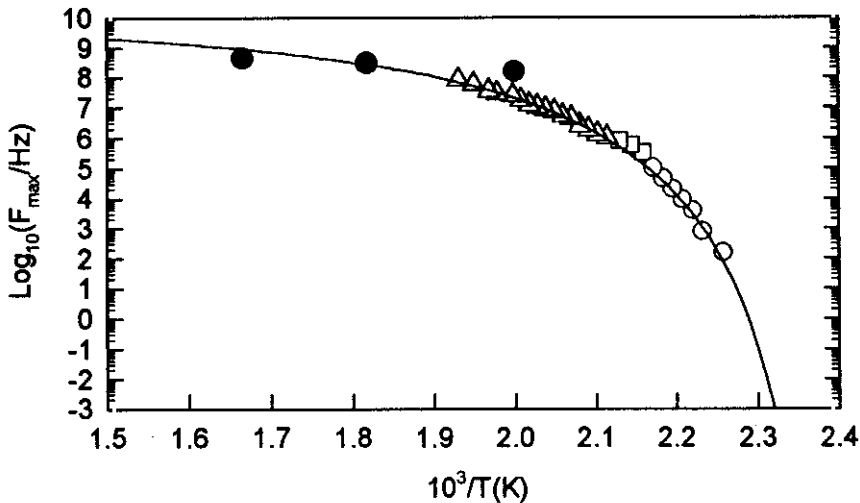


Figura III-62: Valor de la frecuencia del máximo en  $\epsilon''$  obtenido mediante espectroscopía dieléctrica (○) y del tiempo de residencia obtenido mediante el modelo de difusión por saltos (●) para PEEK semicristalino. La línea continua corresponde a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann (ec.III-xii)

Gracias a la amplia banda de frecuencias medida mediante espectroscopía dieléctrica, los valores de  $F_{\text{max}}$  pueden ser directamente comparados con los derivados mediante los experimentos de IQNS, considerando que  $F_{\text{IQNS}} = 1/(2\pi\tau)$ . En la figura III-62 se han representado tanto los valores de  $F_{\text{max}}$  obtenidos a partir de las medidas dieléctricas, como los de  $F_{\text{IQNS}}$ , obtenidos mediante los experimentos de IQNS. Se observa que la extrapolación de los valores  $F_{\text{IQNS}}$  a altas temperaturas encajan perfectamente con la extrapolación obtenida mediante la ecuación de Vogel-Fulcher. Sólo a 500K  $F_{\text{max}}$  y  $F_{\text{IQNS}}$  difieren en aproximadamente medio orden de magnitud. Las diferencias en los valores absolutos medidos mediante las dos diferentes técnicas pueden ser atribuidos al uso de una 'prueba' molecular diferente.<sup>88</sup> En el caso de la espectroscopía dieléctrica se

trata del momento dipolar de los grupos cetona, éter y benceno, mientras que en el caso de IQNS, se trata de los átomos de hidrógeno del benceno (esquema II-1). Debido a este hecho, los experimentos de IQNS presentados en este trabajo, revelan la contribución de los anillos bencénicos a la relajación  $\alpha$  y los experimentos dieléctricos revelan el movimiento segmental completo. Estos resultados, por tanto, sugieren que es el mismo proceso de relajación el observado por ambas técnicas.



# Capítulo IV

## Discusión general.

### IV.1. Correlación entre parámetros estructurales y dinámicos.

#### IV.1.1. Correlación entre la fracción de material móvil y la microestructura.

Comparando la evolución del esfuerzo dieléctrico ( $\Delta\epsilon$ ) con la variación de la cristalinidad ( $X_c$ ) durante los experimentos de cristalización realizada en tiempo real es posible extraer información relacionada con la dinámica molecular en las zonas de movilidad restringida por los cristales. En la figura IV-1 está representado  $\Delta\epsilon$  frente a la cristalinidad para todos los materiales estudiados en este trabajo. De acuerdo con la ecuación de Kirwood Frölich, (ec.III-i)  $\Delta\epsilon$  es proporcional a la densidad de dipolos libres que toman parte en la relajación.<sup>32</sup> Por tanto, el descenso de  $\Delta\epsilon$  en función de la cristalinidad puede ser asociado directamente con una reducción progresiva de la fase amorfa a medida que segmentos de la cadena polimérica se incorporan a los cristales. En el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV), la reducción de la fracción móvil durante el proceso de cristalización deducida a partir del descenso de  $\Delta\epsilon$ , es en torno al 70%. Sin embargo, la fase amorfa al final del proceso de cristalización, según indica el valor de la cristalinidad sufre un descenso de alrededor del 35%. Este hecho sugiere que el material que va quedando inmovilizado durante el proceso de cristalización no es

únicamente aquel que va incluyéndose en los cristales. Existe una fracción del material sin orden cristalino y además también sin movilidad. Según la dependencia observada entre  $\Delta\varepsilon$  y  $X_c$ , si se lograra obtener materiales de este tipo con más de un 65% de cristalinidad, la movilidad en ellos sería prácticamente nula. Los resultados obtenidos en los materiales inicialmente semicristalinos apoyan esta hipótesis. El copolímero de P(HB)-co-P(HV) con concentración 100:0, cuya cristalinidad medida por WAXS es de aproximadamente el 60%, presenta un valor tan bajo de  $\varepsilon''$  que hace difícil la evaluación de la relajación  $\alpha$ . En segundo lugar, en la figura IV-1 se ha representado la variación de  $\Delta\varepsilon$  con la cristalinidad para PEN. En este caso se observa una dependencia más débil de  $\Delta\varepsilon$  con respecto a la mostrada por los copolímeros de P(HB)-co-P(HV). Esta diferencia puede ser atribuida a la distinta microestructura. De alguna manera, en PEN, la cristalinidad se reparte de un modo que no 'atrapa' tanta cantidad de material amorfo como en el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV). Sin embargo, existe todavía un remanente de material amorfo inmóvil, que haría que se consiguiera una inmovilización total de todo el material con cristalinidades del orden del 85%. La tendencia parece indicar, que cuanto mayor es la rigidez del material, mayor es la cristalinidad requerida para inmovilizar completamente la dinámica en él. Sin embargo, el PEEK no confirma en absoluto esta idea. La evolución de  $\Delta\varepsilon$  con  $X_c$  de nuevo es más similar a los copolímeros de P(HB)-co-P(HV). En el caso de PEEK, la extrapolación a la situación de movilidad nula, nos indica que ésta se conseguiría con un algo menos de un 70% de cristalinidad, valor que es prácticamente igual al obtenido en el caso de los copoliésteres flexibles. Probablemente, la regularidad química sea la causante de esta diferencia. Polímeros de rigidez parecida a PEEK (PEKK<sup>85</sup>) presentan un comportamiento más parecido al de PEEK.

Para polímeros semirígidos, se ha postulado la existencia de una fracción rígida amorfa (RAP)<sup>38</sup> que o bien no se relaja, o se relaja sólo parcialmente muy por encima de la  $T_g$ .<sup>(16,38,47,95,119,120)</sup> Esta fase amorfa rígida aparece como consecuencia de las restricciones que las laminillas cristalinas provocan en las

cadenas semirígidas, cuando la cristalización ha ocurrido bajo condiciones bastantes restrictivas.<sup>38</sup> Estas condiciones restrictivas incluyen cristalizaciones muy rápidas desde el fundido, o cristalizaciones muy lentas desde el estado vítreo. Esta fase amorfa rígida, se había observado anteriormente mediante experimentos de espectroscopía dieléctrica en tiempo real en PET<sup>91</sup> y PEKK<sup>92</sup> y también mediante espectroscopía dieléctrica en muestras de PET<sup>28</sup>, PEKK<sup>92</sup> y PEEK<sup>96</sup> cristalizadas previamente. Sin embargo, los resultados obtenidos aquí, apuntan a que una discusión sobre la relación entre la microestructura y la dinámica de sistemas con flexibilidad variable, necesita información estructural adicional a la dada por la cristalinidad.

De la información obtenida al combinar medidas calorimétricas y de rayos X, se puede concluir que el material que está en las regiones amorfas interlaminares tiene un grado de movilidad muy bajo, comparado con el que se encuentra en las amplias zonas amorfas entre paquetes de laminillas.<sup>16</sup> Según este análisis, el material inmóvil está situado por tanto en los paquetes de laminillas, esto es, no sólo en las laminillas cristalinas, sino también en las regiones amorfas interlaminares. Por tanto, para una determinada cantidad de paquetes de laminillas, controlando la cristalinidad, la cantidad de material inmóvil no depende de la organización interna de esos paquetes. Sin embargo, como ya se ha mencionado, el material amorfo localizado en las amplias regiones entre paquetes de laminillas pueden exhibir un grado diferente de movilidad molecular dependiendo de la homogeneidad de la distribución de esos paquetes de laminillas. De acuerdo con ese modelo, en un material semicristalino la información obtenida mediante espectroscopía dieléctrica proviene principalmente de las zonas amorfas que se encuentran entre apilamientos de laminillas. Un modo de medir dicha fracción de material podría ser la siguiente. La cantidad total de material amorfo detectado mediante WAXS, es  $1-X_c$ . Por otro lado,  $\Delta\epsilon^{nor} = \Delta\epsilon_{nor} / \Delta\epsilon_a$  nos da la cantidad de material móvil, que según nuestra hipótesis es el que no se encuentra incluido en los apilamientos de laminillas. Por tanto, la fracción de fase amorfa rígida, vendrá dada por  $1-X_c - \Delta\epsilon^{nor}$ . Volveremos sobre esta idea más adelante.

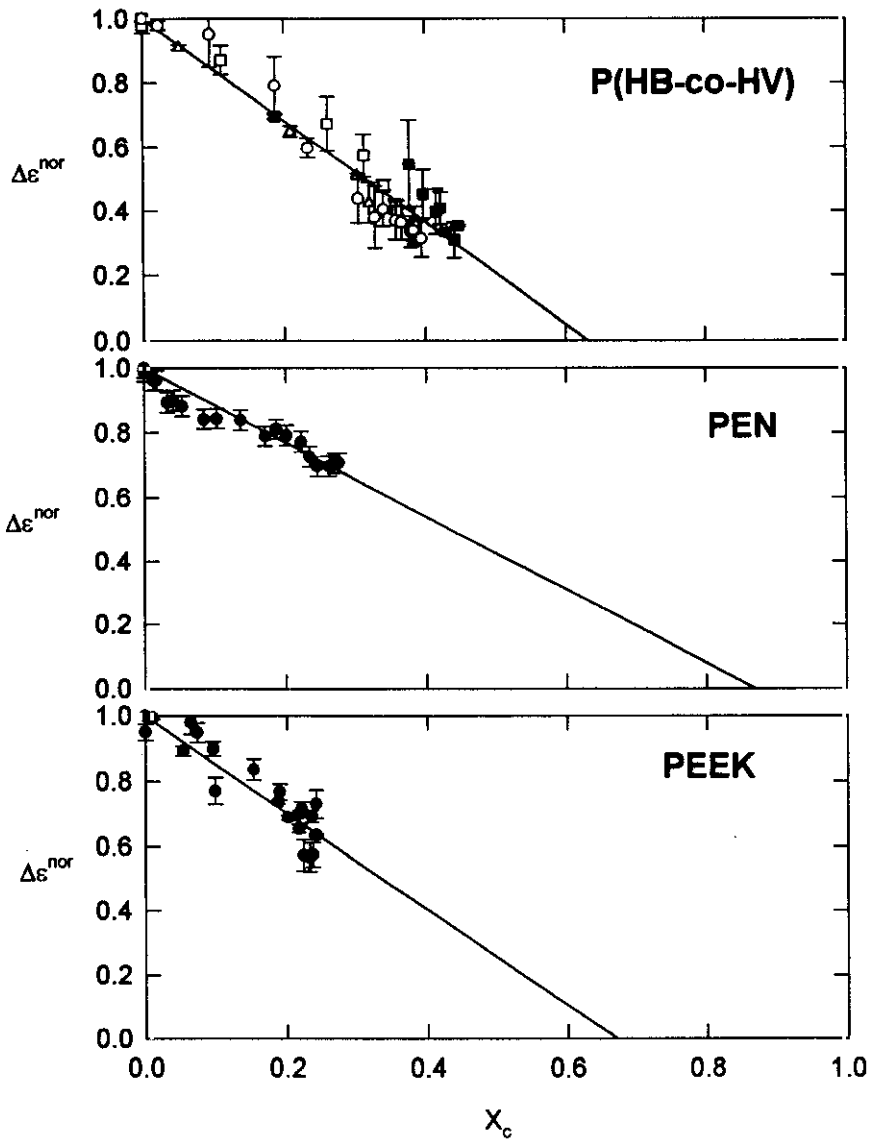


Figura IV-1 : Valor normalizado de  $\Delta\epsilon$  en función de la cristalinidad para los materiales estudiados en este trabajo. Cada figura representa uno de los materiales. En el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) los símbolos corresponden a 74:26 ( $\Delta$ ), 78:22 ( $\square$ ), 87:13( $O$ ) y ( $\blacksquare$ ) 94:6.

Como se señaló en la sección III.2, el valor de  $\Delta\epsilon$  en PEN y PEEK semicristalinos aumenta con la temperatura (figura III-38 y III-40). De acuerdo con la ecuación de Kirkwood-Frölich,<sup>91</sup> el esfuerzo dieléctrico es proporcional, en primera aproximación, a la cantidad de dipolos involucrados en la relajación, e inversamente proporcional a la temperatura, ecuación III-i.

El aumento de  $\Delta\epsilon$  puede ser atribuido a una posible movilización de los dipolos que están involucrados en la relajación, dando lugar a una dependencia de  $n$  con la temperatura.<sup>(95,96)</sup> Los dipolos incluidos en los cristales del material no pueden contribuir al proceso de relajación. Algunos autores han propuesto que una parte de los dipolos están incluidos en la RAP y que la movilidad de esta fase aumenta con la temperatura.<sup>(95,96)</sup> La existencia de esta fase rígida, ha sido demostrada en este trabajo, no sólo mediante espectroscopía dieléctrica en sus dos modalidades sino también mediante los experimentos de dispersión de neutrones (IQNS). Según estos,  $1-n(T)$ , que indicaba el número de protones inmóviles en la muestra, es mayor que el que correspondería si simplemente fuesen los incluidos en la fase cristalina. Más aún, el número de protones móviles,  $n(T)$  crece cuando la temperatura aumenta de modo similar a como lo hace el esfuerzo dieléctrico (figura III-60). Por tanto, la progresiva incorporación de una fracción de material inicialmente inmóvil al proceso de relajación parece confirmarse, en el caso de PEEK semicristalino, mediante las dos técnicas.

Si se tiene en cuenta que las esferulitas no son compactas, sino que existen amplias zonas amorfas entre los apilamientos de laminillas, es lógico pensar que la fase amorfa comprendida entre laminillas sufrirá restricciones mucho más fuertes que las cadenas amorfas que se encuentran entre los apilamientos. Mediante SAXS se calculó la fracción en volumen de material cristalino incluido en los apilamientos de laminillas y esta resultó ser de en torno a 70% para PEEK y ligeramente menor, en torno al 66%, para PEN.

Si suponemos que el material amorfo entre laminillas no se relaja en el rango de frecuencias estudiado,<sup>16</sup> una buena medida de la fracción de material que no se encuentra formando parte de los apilamientos puede ser el valor normalizado del esfuerzo dieléctrico  $\Delta\epsilon^{nor}$ . Durante el proceso de cristalización primaria, por tanto, la relajación se producirá en las amplias zonas amorfas entre apilamientos y las zonas amorfas que no han sido alcanzadas por las esferulitas. Siguiendo la notación empleada en la sección III.1.3, el esfuerzo dieléctrico será proporcional a:



$$\Delta\varepsilon \propto (1 - X_s) + X_s(1 - X_L) = 1 - X_s X_L \quad \text{Ec. IV-ii}$$

Si suponemos que durante el proceso de cristalización primaria,  $X_L$  se mantienen constante y suponiendo que  $X_s$  varía de acuerdo a la ley de crecimiento de Avrami<sup>82</sup> obtendremos que durante el proceso de cristalización primaria:

$$\Delta\varepsilon^{nor} = 1 - X_L(1 - \exp(-k \cdot t^n)) \quad \text{Ec. IV-iii}$$

Según ésta expresión, cuando el espacio está totalmente cubierto de esferulitas,  $\Delta\varepsilon^{nor} = 1 - X_L$ . A partir de los datos presentados en la figura III-52 para PEEK a la temperatura de cristalización  $T_c = 433\text{K}$  obtenemos  $X_L = 0.28$ . Por otro lado, a partir de los datos de cristalinidad, cuando acaba la cristalización primaria y comienza la secundaria, la fracción de material cristalino es  $X_c = 0.25$ . Por otro lado, mediante SAXS fue posible la determinación de la cristalinidad en los apilamientos de laminillas, que resultó ser  $X_{cL} \approx 0.75$  para esta temperatura. En este punto es necesaria una puntualización. Este valor de la cristalinidad en los apilamientos de laminillas se refiere al valor en volumen. Sin embargo, el resto de fracciones obtenidas tanto mediante WAXS como mediante espectroscopía dieléctrica son fracciones en peso. Sin embargo, para convertir el valor de  $X_{cL}^{vol}$  a  $X_{cL}^W$  es necesario multiplicar por un factor de corrección que de cuenta de la densidad en los apilamientos ( $X^W = X^{vol} \cdot \rho_c / \rho_L$ ). Ahora bien, dado que la cristalinidad en los apilamientos es muy alta,  $\rho_L$  será prácticamente igual a  $\rho_c$  y el error cometido al considerar la fracción en peso o en volumen será menor del 5%. Por tanto, consideramos el valor de  $X_{cL}$  obtenido mediante SAXS, para estimar que la fracción de material incluida en los apilamientos de laminillas es de aproximadamente el 34%. Este simple cálculo corrobora nuestra hipótesis por la cual el material amorfo que se encuentra en el interior de los apilamientos de laminillas no contribuye a la relajación.<sup>16</sup> De un cálculo similar para PEN a la temperatura de cristalización de  $T_c = 438\text{K}$ ,  $X_L$  obtenido a partir de espectroscopía dieléctrica resulta 0.38, mientras que a partir de las medidas de dispersión de rayos

X se obtiene  $X_L=0.31$ . También para este material, a pesar de no obtener exactamente el mismo valor, el acuerdo es grande.

#### IV.1.2. Disminución de la movilidad debido al proceso de cristalización.

En todas las muestras estudiadas en esta tesis doctoral, independientemente de la flexibilidad molecular, el desarrollo de cristalinidad durante la cristalización reduce la intensidad de la relajación  $\alpha$ , ya que los segmentos poliméricos son inmovilizados progresivamente cuando se incorporan en los cristales. Este efecto es similar al observado en PET y PEKK.<sup>(85,91,92,122)</sup>

Además de este hecho, en la mayoría de los casos se observa que el resto del material, esto es, la fase móvil, sufre una ralentización de la dinámica como demuestra el descenso que se produce en la frecuencia del máximo,  $F_{max}$ . Se ha observado que esta ralentización depende de la temperatura del experimento. Para PEEK y PEN se ha observado que cuanto más alta es la temperatura de cristalización, menor es la variación de  $F_{max}$ . Un rasgo común en todas las muestras estudiadas es que esta disminución se produce cuando la cristalinidad alcanza el plató que marca el comienzo del proceso de cristalización secundaria. Por ello, la disminución observada en el valor de  $F_{max}$  parece ser una característica de dicho proceso.

En los casos mencionados arriba, la ralentización del proceso detectada a través de la disminución de  $F_{max}$  puede ser atribuida al confinamiento de la fase amorfa entre zonas cristalinas, que da lugar a una reducción de la movilidad global.<sup>28</sup> Por otro lado, el hecho de que la frecuencia varíe más cuanto menor es la temperatura de cristalización puede ser debido principalmente a dos causas. La primera sería que las diferencias en la estructura desarrollada por el material a las dos temperaturas podrían implicar un tipo diferente de comportamiento. La segunda causa sería debida a que la frecuencia de partida es mayor cuanto más alta es la temperatura. La hipótesis de escalado<sup>123</sup> relaciona el tiempo característico de un sistema con su extensión espacial. Por tanto, los procesos que ocurren a

frecuencias mayores, tienen un alcance espacial menor que aquellos cuya frecuencia es menor. Una posible explicación por tanto, estaría relacionada con la longitud de correlación del movimiento  $\alpha$  en un caso y en otro. Para discernir cual de las dos posibles explicaciones es más válida, es necesaria la comparación con la microestructura desarrollada por estos materiales a las diferentes temperaturas.

En el caso de los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) la segunda explicación sobre la diferencia en la disminución de  $F_{\max}$  de unas concentraciones a otras no es válida. En este caso, para todas las muestras, los experimentos se realizan a la misma temperatura,  $T_c=303\text{K}$  y se parte de una situación dinámica similar, (ver la figura III-50). Es decir, para los materiales amorfos de todas las concentraciones estudiadas,  $F_{\max}$  está en torno a  $2 \cdot 10^4 \text{Hz}$ . de acuerdo con las medidas dieléctricas presentadas en la figura III-44. Más aún, independientemente de la concentración de HV, todos los copolímeros de P(HB)-co-P(HV) en estado amorfo presentan relajaciones similares, esto es, no sólo la misma frecuencia del máximo (figura III-45), sino también los mismos parámetros de forma (III-50) A pesar de ello, la disminución del valor de  $F_{\max}$  sí depende de dicha concentración. En el caso de los copolímeros 94:6 y 87:13 se produce una disminución del valor de  $F_{\max}$  en un instante determinado del proceso de cristalización (figura III-45). Sin embargo, los copoliésteres con concentraciones 78:22 y 74:26 no presentan ningún cambio en  $F_{\max}$  cuando el tiempo de cristalización aumenta. En la bibliografía está indicado que el contenido molar en HV incluido en la fase cristalina es menor que la concentración total en la muestra.<sup>124</sup> Por tanto, durante el proceso de cristalización, se espera que la fase amorfa se enriquezca de unidades de HV. Sin embargo, este efecto no modifica significativamente la dinámica de la relajación  $\alpha$ . De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la relajación  $\alpha$  de los copolímeros en estado amorfo es prácticamente igual para todas las concentraciones, sin importar el porcentaje de HV presente en la muestra. De estos resultados, podemos concluir que el comportamiento diferente en los copolímeros de 'alta concentración de HV' y 'baja concentración de HV', mostrado en la figura III-45 no es debido a que la concentración de HV en la fase amorfa varíe durante la cristalización.

Como siguiente punto, se puede atribuir el comportamiento diferente en  $F_{\max}$  en función de  $t_c$  a la dependencia de la cristalinidad con el contenido molar de HV. Sin embargo, es importante señalar que mientras que el valor final de cristalinidad es similar ( $\approx 37\%$ ) para los copolímeros de concentración 87:13 y 78:22,  $F_{\max}$  muestra un comportamiento totalmente diferente (ver figuras III-5 y III-45 (b)). Por tanto, las restricciones impuestas a la fase amorfa por la cristalina, no sólo dependen del grado de cristalinidad presente en las muestras. Es lógico pensar que pueden depender también de cómo esta cristalinidad está distribuida por la muestra, esto es, de la microestructura. Recientemente han aparecido en la bibliografía modelos estructurales para sistemas en los que las esferulitas cubren toda la muestra,<sup>(16,19,125)</sup> incluyendo los copolímeros P(HB)-co-P(HV).<sup>71</sup> En estos modelos se propone que en el interior de las esferulitas existe una distribución no homogénea de paquetes de laminillas. Se ha demostrado que la microestructura de polímeros semirígidos como el PET y algunas poli(aril éter cetonas) pueden presentar la existencia de amplias zonas amorfas entre paquetes de laminillas,<sup>(16,19)</sup> o incluso de amplias regiones amorfas (en inglés, 'liquid pockets').<sup>125</sup> También en la bibliografía está demostrado que el incremento de HV da lugar a laminillas cristalinas más delgadas,<sup>71</sup> que están agrupadas en esferulitas más imperfectas.<sup>126</sup> Los resultados aquí obtenidos pueden explicarse suponiendo que, esferulitas compactas como las que se obtienen en los copolímeros 87:13 y 94:6, dan lugar a una distribución homogénea de paquetes de laminillas con pequeñas zonas amorfas entre ellos. En ellas, la fase amorfa está muy restringida y por ello, estos copoliésteres presentan un descenso en la  $F_{\max}$  conforme avanza el tiempo de cristalización. Sin embargo, los copolímeros con una cantidad grande de grupos HV, como los copolímeros 78:22 y 74:26, se organizan en esferulitas menos densas,<sup>126</sup> con más espacios amorfos de grandes dimensiones. Las restricciones impuestas por los cristales en estas grandes zonas, son menores y por tanto no se detecta variación en  $F_{\max}$ .

### IV.1.3. La dinámica segmental como causa de la cristalización.

Como hemos visto anteriormente, la microestructura que desarrollan las muestras estudiadas influye fuertemente en su dinámica. Sin embargo, no se ha mencionado nada sobre la pregunta inversa. Esto es, ¿qué papel juega, en el proceso de aparición y desarrollo de la fase cristalina, la dinámica de las cadenas en estado amorfo?. En la sección III.2 hemos comprobado que la dependencia con la temperatura de relajación  $\alpha$  de los materiales poliméricos estudiados en este trabajo se separa del tipo Arrhenius, (ecuación III-xi) y cumple la ley de Vogel-Fulcher-Tamann (ecuación III-xii). En general, una cadena polimérica sufre fuerzas de fricción debido a la presencia de cadenas adyacentes. Dichas fuerzas aumentan cuando la temperatura baja, haciendo que el tiempo de relajación se separe de lo que sería el comportamiento de Arrhenius. La ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann presenta una singularidad en  $T=T_0$ . Sin embargo, es difícil comprobar si existe o no existe algún tipo de relajación en ese punto, ya que implicaría estudiar tiempos de relajación que se aproximan a infinito. En el rango de frecuencia disponible, la relajación “experimental” comienza unos 50 o 60K por encima de  $T_0$ . Por otro lado, hay resultados que indican que los movimientos que ocurren por encima de la  $T_g$  y los movimientos en la zona de muy bajas frecuencias, que implican desplazamiento o difusión de la cadena completa, cambian del mismo modo con la temperatura.<sup>1</sup> Esta variación uniforme de la dependencia con la temperatura implica un reescalado conjunto de los tiempos de relajación en la zona de la transición vítrea y en la de los movimientos de difusión. Sin embargo, los dos grupos de movimientos son muy diferentes en su extensión espacial, variando desde unos pocos segmentos hasta la cadena entera. También el carácter del movimiento es diferente, ya que en un caso se refiere a movimientos intramoleculares y en otro a movimientos difusivos de la cadena completa. Por tanto, la dependencia con la temperatura debe ser una característica individual de los segmentos. Si todos los modos están basados en el movimiento de los

segmentos, la movilidad de éstos afecta a todos los modos de relajación por igual. Es por ello lógico pensar que los cambios conformacionales precisos para que tenga lugar la formación de estructuras ordenadas estén directamente relacionados con la movilidad de los segmentos. En la sección III.2 se comprobó que la relajación  $\alpha$ , tanto de PEEK como de PEN amorfo, presentaban una dependencia con la temperatura que se puede describir satisfactoriamente mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tamann. La dependencia con la temperatura de la relajación  $\alpha$  de PEEK es extremadamente marcada. La dependencia de  $F_{\max}$  con la temperatura presenta una desviación del comportamiento de Arrhenius de las más acusadas en materiales poliméricos. De algún modo el pequeño valor de su parámetro  $D$  hace que ese material sea de los más frágiles. También el comportamiento del PEEK en cuanto al proceso de cristalización es peculiar. Como se puede observar en la figura II-1, la cristalización a 10K/min se produce simplemente unos 15K por encima de la temperatura de transición vítrea. En el caso del PHB esta diferencia en temperatura es de aproximadamente unos 30K y de unos 60K en el caso del PEN. Por tanto, el PEEK, a pesar de que su estructura química es bastante más rígida, es capaz de encontrar la configuración adecuada para formar embriones de cristales más rápidamente que PHB y PEN. En la figura IV-2 se ha representado el tiempo de inducción en el proceso de cristalización, esto es, el tiempo que tardan en aparecer picos de Bragg desde el comienzo del experimento de WAXS, frente al inverso de la temperatura. La línea continua representa una dependencia del tiempo de relajación con la temperatura del tipo Vogel-Fulcher-Tamann, en la que los parámetros  $A$  y  $T_0$  son exactamente los obtenidos mediante el ajuste de  $F_{\max}$  y están dados en las tablas III-4 y III-5. La descripción de los datos obtenida mediante este método es bastante buena y demuestra que el tiempo de inducción en una cristalización desde el estado vítreo está directamente gobernado por la movilidad de la cadena.

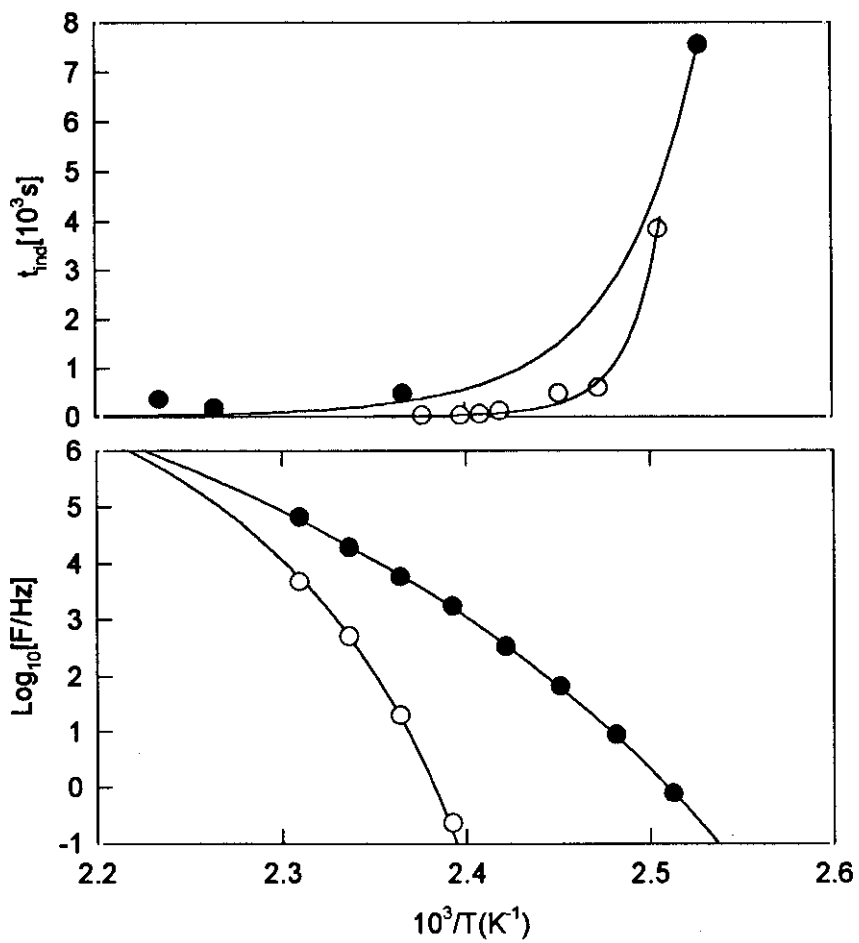


Figura IV-2: Dependencia con el inverso de la temperatura del tiempo de inducción de la cristalización (arriba) y de  $F_{max}$  (abajo). (O) PEEK, (●) PEN.

## IV.2. Longitud de correlación en la transición vítrea del PEEK

Ya hemos mencionado anteriormente que la relajación  $\alpha$  tiene un carácter cooperativo que implica que los movimientos segmentales están correlacionados en una longitud  $\xi_\alpha$ . Consecuentemente, las restricciones de los cristales sobre la fase amorfa comenzarán a ser efectivas en un rango similar. Un resultado fundamental obtenido en la sección III.4, es la dimensión en función de la temperatura de una longitud característica del volumen explorado por un protón en una cadena amorfa de PEEK semicristalino (figura III-60). Se observa que este valor es bastante más pequeño que el valor obtenido para el espesor de las zonas amorfas interlaminares ( $l_a$ , figura III-20(b)). Sin embargo, si se comparan los valores de  $d$  para la muestra semicristalina y para la muestra amorfa, se observa que dicho valor sí se ve afectado por la presencia de zonas cristalinas. Los protones de la fase amorfa se encuentran más confinados en el material semicristalino y ello se refleja en un descenso del volumen disponible cuando la temperatura decrece. Sin embargo, a pesar de que en el estado fundido desaparece el lastre que supone para las cadenas amorfas la presencia de los cristales, todo parece indicar que los protones no se difunden en un espacio infinito, sino que de nuevo existe un volumen fuera del cual no salen. La dimensión característica de este volumen es de aproximadamente  $10\text{\AA}$ . No sería absurdo asociar este valor a la longitud de correlación de la relajación segmental  $\alpha$  a la temperatura de 650K.

Se ha demostrado que la microestructura y la dinámica de polímeros semicristalinos, a pesar de ser dos 'signaturas' diferentes, están muy interrelacionadas y variaciones en una de ellas, tienen efectos muy concretos en la otra.





# Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis doctoral nos han permitido alcanzar las siguientes conclusiones.

1. Se ha investigado la cinética de cristalización de materiales poliméricos con diferente grado de rigidez molecular. Se ha demostrado la existencia, en las muestras de más alta rigidez molecular de fluctuaciones de densidad durante los estadios previos de cristalización que son precursores del desarrollo de la microestructura cristalina. En el rango de temperaturas estudiado, dichas fluctuaciones de densidad no son detectables para los materiales más flexibles.
2. Se ha puesto en evidencia que la dinámica molecular a temperaturas por encima de la transición vítrea controla la cinética de la aparición de los primeros cristales. El tiempo de inducción previo a la cristalización se acomoda a un comportamiento de tipo Vogel-Fulcher-Tamann análogo al seguido por el tiempo de relajación de los segmentos de la cadena.
3. Se ha confirmado que la microestructura de los polímeros investigados consiste en una distribución inhomogénea de apilamientos de laminillas cristalinas separadas por zonas amorfas interlaminares. Las regiones de apilamientos de laminillas se encuentran separados por amplias zonas amorfas que presentan características dinámicas diferentes a las zonas amorfas interlaminares.
4. La investigación conjunta de la microestructura mediante dispersión de rayos X y de la dinámica molecular mediante espectroscopía dieléctrica ha permitido establecer que tanto la disminución del material móvil en la fase amorfa como el aumento del material inmóvil incorporado a la fase cristalina durante el proceso de cristalización siguen una misma variación de tipo sigmoideal.

5. El análisis de datos estructurales y dinámicos indica, sin embargo la fracción total de material inmovilizado es mayor que la fracción de material polimérico incorporada a la fase cristalina. Todo ello lleva a la conclusión de la existencia de una fase amorfa rígida.
6. El análisis conjunto de las medidas estructurales y dinámicas demuestra que, debido a las restricciones espaciales que sufre la fase amorfa interlaminar, las cadenas poliméricas en esta fase carecen de relajación  $\alpha$  en el rango dinámico estudiado. Por tanto la relajación  $\alpha$  que se observa corresponde a la fase amorfa situada entre las regiones de apilamientos cristalinos.
7. Utilizando técnica de dispersión incoherente de neutrones se ha demostrado además que en un material polimérico semicristalino existen restricciones espaciales en la fase amorfa causadas por las cadenas poliméricas adyacentes, que varían con la microestructura del material.

# Apéndice

## A.1. Espectroscopía dieléctrica: Aspectos teóricos.

La interacción de la radiación electromagnética con los momentos dipolares del material estudiado es la base de la espectroscopia dieléctrica. Dependiendo de la frecuencia de la radiación incidente, la respuesta obtenida será debida a diferentes tipos de polarización. Para frecuencias mayores que  $10^{10}$ Hz, se detectan cambios en la polarización inducida, que depende de la polarizabilidad atómica y molecular (infrarrojo, óptico y ultravioleta). A frecuencias más bajas, la contribución de los dipolos inducidos es muy pequeña comparada con la debida a los dipolos permanentes del sistema. Por tanto, la espectroscopía dieléctrica es muy útil para el estudio de moléculas polares gaseosas o en disolución. En la materia condensada, la situación es más complicada, porque los estados electrónicos no pueden ser explicados en términos de orbitales electrónicos, sino de excitaciones colectivas que suceden en el cristal. Las excitaciones intermoleculares juegan un papel muy importante en este caso y los dipolos no pueden ser considerados individualmente.

En el caso de los materiales poliméricos, la contribución de los excitones al momento dipolar es muy débil. Por tanto, una muestra polimérica que contenga un determinado número de dipolos, puede ser considerada como un sistema de dipolos que interaccionan débilmente.

Cuando se aplica un campo eléctrico a una muestra polimérica, los dipolos presentes en ella no se orientan instantáneamente en la dirección del campo aplicado, sino que se produce más bien un reajuste del promedio de las orientaciones de los dipolos. Si se mide tras un tiempo suficientemente largo desde que el campo fue aplicado a la muestra, la orientación de los dipolos llega a un estado de equilibrio y se produce una polarización máxima. Midiendo inmediatamente después de haber aplicado el campo eléctrico, la polarización debería ser nula, puesto que los dipolos están situados al azar en la muestra. Sin embargo, siempre existe al menos una mínima polarización debida a defectos estructurales.<sup>84</sup>

Como se ha señalado en el capítulo de introducción, mediante espectroscopía dieléctrica, los cambios en la polarización son estudiados a través de la constante dieléctrica compleja ( $\epsilon^*$ ).

Experimentalmente, la constante dieléctrica compleja se obtiene a partir de la medida de los parámetros de un circuito equivalente, bien sea en paralelo o en serie.

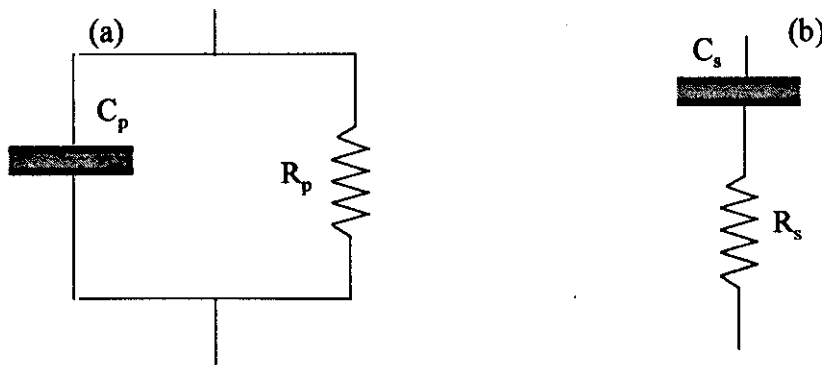


Figura A-1: Circuitos equivalentes a una muestra (a) en paralelo y (b) en serie

En los experimentos realizados en este trabajo se utilizó el modelo del circuito en paralelo. En este caso, la muestra será representada por una capacitancia  $C_p$ , en paralelo con una resistencia  $R_p$ . La impedancia total,  $Z$ , viene dada por:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + i\omega C_p \quad (A-1)$$

Si aplicamos un voltaje alterno,  $V = \text{Re}(V_0 e^{i\omega t})$ , la corriente capacitiva será:

$$I_c = \text{Im}\left(\frac{V}{Z}\right) = i\omega C_p V \quad (\text{A- 2})$$

y la corriente resistiva:

$$I_r = \text{Re}\left(\frac{V}{Z}\right) = \frac{V}{R_p} \quad (\text{A- 3})$$

Comparando la ecuación I-x con las ecuaciones (A- 2) y (A- 3) podemos obtener la ecuación (A- 4):

$$\varepsilon' = \frac{C_p}{C_o} \quad \varepsilon'' = \frac{1}{C_o R_p \omega} \quad (\text{A- 4})$$

$$\tan\delta = \frac{1}{R_p C_p \omega}$$

La conductividad de los materiales poliméricos suele ser bastante baja. En este tipo de materiales la polarización se produce por la existencia de distorsiones y por la orientación de las moléculas en la dirección del campo eléctrico aplicado. El estudio de esta polarización no sólo da información sobre la respuesta dieléctrica por sí misma, sino que resulta una herramienta muy importante para el estudio de la dinámica molecular.

Las bases de la espectroscopía dieléctrica se introdujeron en el capítulo dedicado a los métodos experimentales (sección II.3.1). Sin embargo en este apéndice se profundizará más en los conceptos que utiliza esta técnica.

Consideramos un condensador con el material que se quiere investigar entre sus placas. El material responderá al campo eléctrico aplicado redistribuyendo las cargas en cierto modo. Las cargas positivas serán atraídas hacia el electrodo negativo y viceversa. A este efecto se le llama polarización del material. Si el material es isotrópico, el campo uniforme del condensador de placas paralelas producirá un pequeño momento dipolar por unidad de volumen  $\vec{P}dv$ , alineado en la dirección del

campo. La polarización  $\vec{P}$  es definida como una cantidad vectorial que expresa la magnitud y dirección del momento eléctrico por unidad de volumen, inducido en el material por la aplicación del campo. A menos que el campo aplicado sea muy alto, la magnitud de la polarización es directamente proporcional al campo. En el caso de un material anisotrópico, la dirección de la polarización no será necesariamente la del campo aplicado.

Cada elemento de volumen del material polarizado se comportará como un sistema que consta de cargas  $+q$  y  $-q$  separadas por una distancia  $\vec{l}$  en la dirección del campo aplicado. A este elemento de volumen le correspondería por tanto un momento dipolar  $q\vec{l} = \vec{P}dv$ . Estos dipolos nos dan como resultado cargas  $+P$  y  $-P$  en las superficies de las muestras adyacentes a los electrodos. Mediante el teorema de Green se puede demostrar rigurosamente que el campo debido a una polarización  $\vec{P}$  en una muestra es equivalente al que produce una distribución de carga  $P_n$  en la superficie, donde  $P_n$  es la componente de la polarización normal a dicha superficie. La presencia de esta polarización o cargas ligadas hace que los electrodos del condensador puedan almacenar más carga para el mismo potencial aplicado. Por tanto, la capacidad del sistema aumenta. El cociente entre la capacidad del condensador con el material dieléctrico entre sus placas y la capacidad del condensador vacío se denomina generalmente constante dieléctrica del material,  $\epsilon$ .

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q+P}{Q} \quad (\text{A- 5})$$

La constante dieléctrica es independiente del potencial aplicado y por tanto, del campo aplicado. Es sabido que la carga almacenada por un condensador de placas paralelas es  $Q = \epsilon_0 E$ . Por tanto:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}}{\epsilon_0 \vec{E}} \Rightarrow \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} (\epsilon - 1) \quad (\text{A- 6})$$

A la cantidad  $\epsilon_0 \epsilon \vec{E}$  se le denomina desplazamiento eléctrico  $\vec{D}$ . De la ecuación anterior, obtenemos:

$$D = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{A-7})$$

Es necesario señalar que  $\epsilon_0 \epsilon$  es la permitividad absoluta del material. Aunque corrientemente  $\epsilon$  es denominada constante dieléctrica del material, es la permitividad relativa (con respecto a la permitividad del vacío).

Si pensamos en la polarización a nivel molecular, un campo eléctrico aplicado sobre una muestra induce un dipolo eléctrico  $\vec{m}$  en cada molécula, cuya magnitud depende del campo local  $\vec{E}_L$  en esa molécula.

$$\vec{m} = \alpha \vec{E}_L \quad (\text{A-8})$$

La constante de proporcionalidad  $\alpha$  es llamada polarizabilidad de la molécula. Excepto en el caso de algunos materiales anisotrópicos, la dirección promedio de los dipolos moleculares inducidos es la dirección del campo aplicado y además, el campo local es proporcional al campo aplicado.<sup>127</sup> La polarización será por tanto:

$$\vec{P} = N_o \alpha \vec{E}_L \quad (\text{A-9})$$

En la ecuación (A-9),  $N_o$  es el número de moléculas por unidad de volumen.

La polarizabilidad molecular tiene tres componentes:

- a) **Polarización electrónica**: Un campo aplicado causará un ligero desplazamiento de la nube electrónica de cada átomo con respecto al núcleo. El desplazamiento es bastante pequeño ya que los campos aplicados son bastante débiles comparados con el campo intra-atómico. Sin embargo, a frecuencias altas, la contribución de la polarización electrónica es importante. Este tipo de polarización es la causante por ejemplo, de la refracción de la luz.
- b) **Polarización atómica**: Un campo eléctrico puede distorsionar la colocación de núcleos atómicos en una molécula o una red. Por supuesto comparado con los



electrones, el núcleo atómico es más pesado y por tanto, su desplazamiento será más lento. Este tipo de polarización, por tanto, no ocurre a frecuencias tan altas como la polarización electrónica. No se obtiene por encima de las frecuencias de infrarrojo.

- c) Polarización orientacional: Si las moléculas de las que está compuesto el material poseen dipolos permanentes, se dice que el material es polar. Estos dipolos tienen la tendencia a ser alineados por el campo eléctrico, dando una polarización neta en esa dirección. La contribución de la orientación de dipolos moleculares a la polarización puede ser alta. Sin embargo su desarrollo es lento comparado con los dos tipos de polarización descritos anteriormente. La espectroscopía de relajación dieléctrica en materiales poliméricos estudia la variación de este tipo de polarización para el estudio de la dinámica molecular.

## A.2. La relajación dieléctrica.

### A.2.1. Teoría de Debye.

La teoría de Debye comienza con un tratamiento macroscópico de la dependencia con la frecuencia. Las dos premisas esenciales de esta teoría son:

- El sistema se aproxima al equilibrio de manera exponencial.
- Es posible la aplicación del principio de superposición.

Consideramos que en el instante  $t = 0$  aplicamos un campo estático a la muestra. El desplazamiento eléctrico en el instante  $t$  será:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_o [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \phi(t)] \vec{E}_o \quad (A-10)$$

El primer término,  $\epsilon_o \epsilon_\infty \vec{E}_o$ , representa la respuesta instantánea del material. El segundo término,  $\epsilon_o (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \phi(t) \vec{E}_o$ , representa la contribución lenta de la

polarización dipolar, donde el factor  $\phi(t)$  describe el desarrollo del proceso de orientación. Por definición  $\phi(0) = 0$  y  $\phi(\infty) = 1$ .

Si asumimos que a la velocidad de la polarización dipolar  ${}^D P(t)$  se acerca a su valor en equilibrio  ${}^D P(\infty) = \varepsilon_o (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) E_o$ , es proporcional al grado de separación del equilibrio:

$${}^D \dot{P}(t) = -\frac{{}^D P(\infty) - {}^D P(t)}{\tau} \quad (\text{A- 11})$$

$\tau$  es una constante temporal denominada generalmente tiempo de relajación dieléctrica. Si se integra la ecuación (A- 11):

$${}^D P(t) = {}^D P(\infty)(1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{A- 12})$$

Por tanto:

$$\phi(t) = 1 - e^{-t/\tau} \quad (\text{A- 13})$$

Suponemos que la polarización es una función lineal del campo aplicado, si a  $t = 0$  se aplica un campo mayor, se producirá un aumento proporcional en el vector de desplazamiento eléctrico para cualquier tiempo:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_o [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\phi(t)](\vec{E}_o + \vec{E}_1) \quad (\text{A- 14})$$

De acuerdo con el principio de superposición de Boltzman<sup>32</sup>, si el campo extra se aplica en el momento  $t_i$ , el desplazamiento total a tiempos  $t > t_i$  será simplemente la suma de dos desplazamientos dieléctricos a sus respectivos tiempos de aplicación:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_o [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\phi(t)]\vec{E}_o + \varepsilon_o [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\phi(t - t_i)]\vec{E}_1 \quad (\text{A- 15})$$

Con carácter general:

$$\vec{D}(t) = \sum_{t_i=-\infty}^{t_i=t} \varepsilon_o [\varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\phi(t - t_i)]\vec{E}_i \quad (\text{A- 16})$$

o para un campo que varía de manera continua:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \vec{E}(t) + \int_{-\infty}^t \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \phi(t-s) \frac{d\vec{E}}{ds} ds \quad (\text{A- 17})$$

Si la ecuación (A- 17) se integra por partes:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \vec{E}(t) + \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \dot{\phi}(t-s) \vec{E}(s) ds \quad (\text{A- 18})$$

De la ecuación (A- 18) la función  $\dot{\phi}$ , llamada función de respuesta dieléctrica, viene dada por:

$$\dot{\phi}(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau} \quad (\text{A- 19})$$

Si ahora derivamos la ecuación (A- 18) respecto de  $t$  obtenemos:

$$\frac{d\vec{D}(t)}{dt} = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^t \dot{\phi}(t-s) \vec{E}(s) ds \quad (\text{A- 20})$$

y a partir de la ecuación (A- 20) se sigue que:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^t \dot{\phi}(t-s) \vec{E}(s) ds = \dot{\phi}(0) \vec{E}(0) - \int_{-\infty}^t \frac{1}{\tau} \dot{\phi}(t-s) \vec{E}(s) ds \quad (\text{A- 21})$$

Como, también a partir de la ecuación (A- 19),  $\dot{\phi}(0) = \frac{1}{\tau}$ , combinando las ecuaciones (A- 18), (A- 20) y (A- 21) se obtiene finalmente la siguiente ecuación diferencial para el desplazamiento eléctrico en el material

$$\tau \frac{d\vec{D}(t)}{dt} + \vec{D}(t) = \tau \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E}(t) \quad (\text{A- 22})$$

Para el caso particular de un campo alterno representado por la parte real de  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$ , que produce un desplazamiento también alterno  $\vec{D}(t) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)}$ , la solución de la ecuación (A- 22) puede ser escrita como se expresó en la introducción (ec. I-xi).

La dependencia con la frecuencia tanto de  $\epsilon''$  como de  $\epsilon'$  puede ser usada para comprobar si el modelo de Debye ajusta a nuestros datos. Si eliminamos el parámetro  $\omega\tau$  de las ecuaciones I-xii y I-xiii obtenemos:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (\text{A- 23})$$

La ecuación anterior es la de un círculo, con centro en  $[(\epsilon_s + \epsilon_\infty)/2, 0]$  y radio  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ . Esto quiere decir que si representamos  $\epsilon''$  frente a  $\epsilon'$ , obtendríamos un semicírculo. Los resultados experimentales para algunos líquidos polares están de acuerdo con esta curva teórica.<sup>84</sup>

### A.2.2. Ecuación de Havriliak-Negami.

Como también se señaló en la introducción, en el caso de materiales poliméricos la ecuación de Debye no describe suficientemente bien los valores de la constante dieléctrica compleja. En este caso la ecuación de Havriliak-Negami parece ser más apropiada (ec.I-xv). Esta ecuación proporciona expresiones analíticas tanto para la parte real como la imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja:<sup>24</sup>

$$\epsilon_{HN}' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)r^{-c} \cos(c \cdot \psi) + \epsilon_\infty \quad (\text{A- 24})$$

$$\epsilon_{HN}'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)r^{-c} \sin(c \cdot \psi) \quad (\text{A- 25})$$

donde:

$$r^2 = 1 + 2(\omega \cdot \tau_{HN})^b \cos(b\pi/2) + (\omega \cdot \tau_{HN})^{2b} \quad (\text{A- 26})$$

y

$$\tan \psi = \frac{(\omega \tau_{HN})^b \sin(b\pi/2)}{1 + (\omega \tau_{HN})^b \cos(b\pi/2)} \quad (\text{A- 27})$$

En las medidas dieléctricas presentadas en el capítulo III se observa un fuerte aumento del valor de  $\epsilon''$  a bajas frecuencias. Este aumento es también apreciable en el valor de  $\epsilon'$  a bajas frecuencias y es debido a la presencia de un proceso

conductivo.<sup>(30,128,129)</sup> Este efecto puede ser descrito mediante un nuevo término en la ecuación de Havriliak Negami, de la forma:

$$\begin{aligned}\varepsilon''_{cond} &= \frac{\sigma_2}{\varepsilon_0 \omega^{n_2}} \\ \varepsilon'_{cond} &= \frac{\sigma_1}{\varepsilon_0 \omega^{n_1}}\end{aligned}\quad (A-28)$$

Por tanto, los datos experimentales se ajustaron a la ecuación de Havriliak-Negami de la forma:

$$\begin{aligned}\varepsilon'' &= \varepsilon''_{HN} + \varepsilon''_{cond} \\ \varepsilon' &= \varepsilon'_{HN} + \varepsilon'_{cond}\end{aligned}\quad (A-29)$$

El ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones (A-24) y (A-25) fue realizado mediante una subrutina basada en el método de Newton<sup>130</sup> y modificada para este caso. Para estimar la precisión de los parámetros obtenidos, se variaron sus valores. La variación máxima obtenida sin modificación apreciable del ajuste respecto de los datos experimentales fue menor de  $\pm 9\%$  para los parámetros  $b$ ,  $c$  y  $\Delta\varepsilon$  y menor del  $\pm 10\%$  para  $\tau_0$ .

En las tablas siguientes se presentan los valores obtenidos para las diferentes relajaciones presentes en PEN y PEEK amorfo para diferentes temperaturas.

$T(K)$	$\Delta\varepsilon$	$\tau_0$	$\varepsilon_m$	$b$	$c$
<i>Relajación <math>\beta</math></i>					
193	0.35	$6.96 \cdot 10^{-2}$	3.93	0.35	1
198	0.35	$2.80 \cdot 10^{-2}$	3.93	0.35	1
203	0.36	$1.25 \cdot 10^{-2}$	3.94	0.34	1
208	0.37	$5.37 \cdot 10^{-3}$	3.94	0.33	1
213	0.37	$2.74 \cdot 10^{-3}$	3.94	0.34	1
218	0.38	$1.45 \cdot 10^{-3}$	3.94	0.34	1
<i>Relajación <math>\beta'</math></i>					
333	0.63	$5.02 \cdot 10^{-2}$	4.41	0.20	1
338	0.63	$2.15 \cdot 10^{-2}$	4.37	0.20	1
343	0.64	$9.81 \cdot 10^{-3}$	4.35	0.20	1
348	0.66	$4.55 \cdot 10^{-3}$	4.32	0.20	1
353	0.63	$3.13 \cdot 10^{-2}$	4.30	0.21	1
358	0.58	$3.13 \cdot 10^{-3}$	4.27	0.23	1
<i>Relajación <math>\alpha</math></i>					
403	1.34	$5.58 \cdot 10^{-2}$	5.35	0.66	0.43
408	1.27	$6.63 \cdot 10^{-3}$	5.24	0.70	0.40
413	1.19	$1.13 \cdot 10^{-3}$	5.17	0.73	0.40
418	1.07	$2.81 \cdot 10^{-4}$	5.11	0.80	0.40
423	1.05	$7.74 \cdot 10^{-5}$	5.06	0.80	0.40

Tabla A-1 :Parámetros de Havriliak-Negami para los procesos de relajación presentes en el PEN amorfo.

$T(K)$	$\Delta\epsilon$	$\tau_0(seg)$	$\epsilon_\infty$	$b$	$c$
<i>Relajación <math>\beta</math></i>					
183	0.13	$7.09 \cdot 10^{-2}$	3.43	0.36	1.00
188	0.13	$3.18 \cdot 10^{-2}$	3.46	0.34	1.00
193	0.13	$1.37 \cdot 10^{-2}$	3.43	0.34	1.00
198	0.13	$6.83 \cdot 10^{-3}$	3.43	0.36	1.00
203	0.13	$3.37 \cdot 10^{-3}$	3.43	0.36	1.00
208	0.14	$1.59 \cdot 10^{-3}$	3.43	0.34	1.00
213	0.15	$7.77 \cdot 10^{-4}$	3.43	0.32	1.00
218	0.16	$4.25 \cdot 10^{-4}$	3.43	0.29	1.00
<i>Relajación <math>\alpha</math></i>					
423	1.53	$1.54 \cdot 10^{-3}$	4.80	0.73	0.55
428	1.43	$7.95 \cdot 10^{-4}$	4.70	0.80	0.49
433	1.31	$8.95 \cdot 10^{-5}$	4.50	0.76	0.46
438	0.98	$3.91 \cdot 10^{-4}$	4.16	0.31	1.00
443	0.87	$8.07 \cdot 10^{-5}$	4.06	0.33	1.00
448	0.82	$1.54 \cdot 10^{-5}$	4.00	0.34	1.00

Tabla A-2 : Parámetros de Havriliak Negami correspondientes a las relajaciones dieléctricas presentes en PEEK amorfo.

## Bibliografía.

- [1] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer Berlin, (1996).
- [2] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, vol. 1, Academic Press, New York (1973).
- [3] P.J. Barham, *Materials Science and Technology* vol 12: *Structure and Properties of Polymers*, edited by R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, p. 153. VCH, Weinheim, (1993)
- [4] H. G. Zachmann, C. Wutz, *Crystallization of Polymers*, Edited by M. Dosière, Kluwer Academic Publishers Dordrecht (1993)
- [5] F. J. Baltá Calleja, C. G. Vonk, *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*, Elsevier Publishers, Amsterdam (1989).
- [6] P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.* **20**, 518, (1949).
- [7] C. G. Vonk, G. Kortleve, *Coll. & Polym. Sci.* **220**, 19, (1967).
- [8] B.S. Hsiao, B.B. Sauer, R.K. Verma, H. G. Zachmann, S- Seifert, B. Chu, P. Harney, *Macromolecules* **28**, 6931, (1995).
- [9] G. R. Strobl, M. J. Schneider, I. G. Voigt-Martin, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **18**, 1355, (1981).
- [10] E. W. Fischer, G. F. Schmidt, *Angew. Chem.* **74**, 551, (1962).
- [11] G. R. Strobl, M. J. Schneider, I. G. Voigt-Martin, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **18**, 1361, (1981).
- [12] K. N. Krüger, H. G. Zachmann, *Macromolecules* **26**, 5202, (1993).
- [13] J. Wang, M. Alvarez, W. Zhang, Z. Wu, Y. Li, B. Chu. *Macromolecules* **25**, 6943, (1992).



- [14] B. S. Hsiao, K. C. Gardner, D. Q. Wu, B. Chu, *Polymer* **34**(19), 3990, (1993).
- [15] B. S. Hsiao, K. C. Gardner, D. Q. Wu, B. Chu, *Polymer* **34**(19), 3996, (1993).
- [16] B. B. Sauer, B. S. Hsiao, *Polymer* **36**, 2553, (1995).
- [17] G. R. Strobl, M. Schneider, *J. Polym. Sci.* **18**, 1343, (1980).
- [18] G.G. Vonk, *J. Appl. Cryst.* **6**, 81, (1973).
- [19] C. Santa Cruz, N. Striebeck, H. G. Zachmann, F. J. Baltá Calleja, *Macromolecules* **24**, 5980,(1991).
- [20] V. P. Privalko. (En preparación)
- [21] C. A. Angell, *Science* **267**, 1924, (1995).
- [22] C.A. Angell, *Nature* **393**, 521, (1998).
- [23] B. Wunderlich, *Progr. Coll.&Polym Sci* **96**, 22, (1994).
- [24] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* **8**, 161, (1967).
- [25] R. H. Cole, K. S. Cole, *J. Chem. Phys.* **9**, 341, (1941).
- [26] D.W. Davison, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **18**, 1417, (1950).
- [27] E.J. Donth, *J. Non-Cryst. Solids* **53**,325 (1982).
- [28] J. C. Coburn, R. H. Boyd, *Macromolecules* **19**,2238, (1986).
- [29] E. Schlosser, A. Schönhals, *Coll.&Polym. Sci.* **267**, 963, (1989).
- [30] K.U. Kirst, F. Kremer, V.M. Litvinov, *Macromolecules* **26**, 975 (1993).
- [31] T. A. Ezquerro, J. Majszczyk J., F. J. Baltá Calleja, E. López Cabarcos,K. H. Gardner, B. S. Hsiao, *Phys. Rev. B* **50**, 6023, (1994).
- [32] P. Hedvig, '*Dielectric Spectroscopy of Polymers*', Adam Hilger Ltd. Bristol, (1977).
- [33] Adams y Gibbs, *J. Chem. Phys.* **43**, 139, (1965).
- [34] J. Schuller, Y.B. Mel'nichenko, R. Richert, E.W. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2224 (1994).

- [35] J. Schuller, R. Richert, E.W. Fischer, *Phys. Rev. B* **52**, 15233 (1995).
- [36] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory *Europhys. Lett.* **27**, 59 (1994).
- [37] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J. R. Dutcher, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2002 (1996).
- [38] S.Z.D. Cheng, M.Y. Cao, B. Wunderlich, *Macromolecules* **19**, 1868, (1986).
- [39] P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, P. A. Holmes, *J. Mater. Sci.* **19**, 2781, (1984).
- [40] S.Z.D. Cheng, Z.Q. Wu, B. Wunderlich, *Macromolecules* **20**, 2802 (1987).
- [41] P. Huo, P. Cebe, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **30**, 239 (1992).
- [42] R. Sharma, A. R. Ray, *J. of Macromolecular Sci.- Rev. Macromol. Chem. Phys.* **C35**, 327 (1995).
- [43] L. M. Sherman, *Plastics Technology*, May (1995).
- [44] O. Ahumada, T. A. Ezquerra, A. Nogales, F. J. Baltá Calleja, H. G. Zachmann, *Macromolecules* **29**, 5002, (1996).
- [45] Z. Mencik, *Z. Chem. Prum.* **17** (2), 78 (1976).
- [46] S. Buchner, D. Wiswe, H. G. Zachmann, *Polymer* **30**, 480, (1989).
- [47] D. Chen, H.G. Zachmann, *Polymer* **32**, 1612, (1991).
- [48] H. Dörlitz, H.G. Zachmann, *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B36**(2), 205, (1997).
- [49] C. Spiess, R. Gehrke, *Macromolecules* **30**, 1701, (1997).
- [50] D. R. Rueda, A. Varkalis, A. Viskne, F.J. Baltá Calleja, H.G. Zachmann. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **33**, 1653, (1995).
- [51] J. C. Seferis, H. G. Zachmann, H. Moore, *Pure & Appl. Chem.* **65**(7), 1581, (1993).
- [52] H. H. Kausch, ed. *Advanced Thermoplastic Composites*, Hanser Publisher, Munich, (1993)
- [53] A. Nogales, T.A. Ezquerra, J. M. García, F. J. Baltá Calleja, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* **37**, 37, (1999).

- [54] D. R. Rueda, A. Varkalis, *J. of Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **33**, 2263, (1995).
- [55] G. Schaumburg, *Dielectric Newsletter* July 1994, p. 8.
- [56] R. Feynman, R. B. Leighton, M. L. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. II, p. 23-2, Addison Wesley New York (1989).
- [57] M. A. Rzepcka, S.S. Stuchly, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* **IM\_24**, No. 1, 27 (1975).
- [58] T. A. Ezquerro, F. Kremer, G. Wegner, *Progress in Electromagnetic Research*, (PIERS VI), J. I. Kong ed., Elsevier 273, (1992).
- [59] F. Kremer, D. Boese, C. Meier, E. W. Fischer. *Prog. Coll. & Polym. Sci.* **80**, 129, (1989).
- [60] C. Kittel, '*Introduction to Solid State Physics*', John Wiley and Sons, New York, (1984).
- [61] M. Bark, H.G. Zachmann, *Acta Polymer.* **44**, 259, (1993).
- [62] J. S. Higgins, H. C. Benôit, '*Polymers and Neutron Scattering*', Clarendon Press, Oxford, (1994).
- [63] E. Pella, M. Nebuloni, *J. Therm. Anal.* **141**, 1971(1972).
- [64] M. Kunioka, A. Tamaki, Y. Doi, *Macromolecules* **22**, 694, (1989).
- [65] J. M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Prentice Hall: N. Y. (1974).
- [66] R. Verma, A. Biswas, B. S. Hsiao, H. Marand, *J. Applied Cryst.* (Submitted).
- [67] G. Porod, *Kolloid-Z* **124(2)**, 83, (1951).
- [68] W. Ruland, *Coll. & Polym. Sci.* **255(5)**, 417, (1976).
- [69] N. Striebeck, W. Ruland, *J. Appl. Cryst.* **11**, 535, (1978).
- [70] T. Russell, *Handbook of Synchrotron Radiation*, Ch. 11, Vol. 3, G. Brown, D. E. Moncton ed. pag 379. New York: Elsevier Science.
- [71] R. J. Rule, J.J. Liggat, *Polymer* **36**, 3831 (1991).

- [72] T. A. Ezquerra, E. López Cabarcos, B. S. Hsiao, F. J. Baltá Calleja, *Phys. Rev. E* **54**, 989, (1996)
- [73] M. Imai, K. Kaji, T. Kanaya, *Phys. Rev. Lett* **71**, 4162, (1993)
- [74] B. S. Hsiao, A. Nogales, T. A. Ezquerra, F. J. Baltá Calleja, B. B. Sauer, S. Seifert, Y. Kapali, R. Stain, M. Muthukuman, M. Koch, *Bull. Am. Phys. Soc.* **42(1)**, 585, (1997)
- [75] B. S. Hsiao, B. B. Sauer, R. K. Verma, H., G. Zachmann, S. Seifert, B. Chu, P. Harney, *Macromolecules* **28**, 6931, (1995).
- [76] A. J. Lovinger, D. D. Davis, *J. Appl. Phys.* **58 (8)**, 2843, (1985).
- [77] A. J. Lovinger, D. D. Davis, *Macromolecules* **19**, 1861, (1986).
- [78] C. Fougnyes, P. Damann, D. Villers, M. Dosière, M. H. J. Koch. *Macromolecules* **30**, 1385, (1997).
- [79] D. J. Blundell, B. N. Osborn, *Polymer* **24**, 953, (1983).
- [80] H.G. Zachmann, G. F. Smidt, *Makromol. Chem.* **52**, 23, (1962).
- [81] D.C. Basset, R. H. Olley, A. Raheil, *Polymer* **33**, 3971, (1988).
- [82] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103, (1939).
- [83] E. Saiz, J. P. Hummel, P. J. Flory, M. Plavsla, *J. Phys. Chem.* **85**, 3211, (1981).
- [84] A. R. Blythe 'Electrical Properties of Polymers'. Cambridge University Press, Cambridge (1979).
- [85] T. A. Ezquerra, F. J. Baltá Calleja, H. G. Zachmann, *Polymer* **35**, 2600, (1994).
- [86] T. A. Ezquerra, F. J. Baltá Calleja, H. G. Zachmann, *Physica Scripta* **T55**, 212 (1994).
- [87] H. G. Zachmann, C. Spiess, S. Thiel, *Physica Scripta* **247**, 149, (1993).
- [88] S. U. Vallerien, F. Kremer, C. Boeffel, *Liq. Crystals* **4** 79, (1989).
- [89] A. Jonas, R. Legras, *Macromolecules* **26**, 813, (1993).

- [90] A. Nogales, T. A. Ezquerra, D. R. Rueda, F. Martínez, J. Retuert, *Coll. & Polym. Sci.* **275**, 419, (1997)
- [91] G. Williams, *Adv. Polym. Sci.* **33**, 59, (1979).
- [92] T. A. Ezquerra, J. Majszczyk, F. J. Baltá Calleja, E. López Cabarcos, K. H. Gardner, B. S. Hsiao, *Phys. Rev B* **50**, 6023 (1994).
- [93] B. B. Sauer, in *'Performance of Plastics'* Ed. by W. Brostow.
- [94] T. L. Bluhm, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, C. A. Fyfe, R. P. Veregin, *Macromolecules* **19**, 2871, (1996).
- [95] P. Huo, P. Cebe, *Macromolecules* **25**, 902, (1992).
- [96] D. S. Kalika, R. K. Krisnaswamy, *Macromolecules* **26**, 4542, (1993).
- [97] F. Biddlestone, A. Harris, J. N. Hay, T. Hammond, *Polym. International* **39**, 221, (1996).
- [98] M. Alvella, B. Immirzi, M. Malinconico, E. Martuscelli, M. G. Volpe, *Polym. International* **39**, 191, (1996).
- [99] G. J. M. de Koning, PhD Thesis, Technical University of Eindhoven, The Netherlands, (1993).
- [100] K.L. Ngai, A. K. Rajagopal, S. J. Teitler, *J. Chem. Phys.* **88**, 6088, (1988).
- [101] C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 131, (1991).
- [102] C. M. Roland y K. L. Ngai, *Macromolecules* **24**, 5315, (1991).
- [103] K.L. Ngai, C. M. Roland *Macromolecules* **26**, 2688, (1993).
- [104] C. A. Angell, *Polymer* **38**, 6261, (1997).
- [105] A. Schonhals, E. Schlosser, *Coll. & Polym. Sci.* **267**, 125 (1989).
- [106] G. Williams, *Materials Science and Technology*, vol 12: *Structure and Properties of Polymers*, Ed. by R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, V.C. H. Weinheim (1993).
- [107] J. Colmenero, A. Arbe, A. Alegría, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2603, (1993).