

## 13) RELAJACIONES MOLECULARES Y MEDICIONES TÍPICAS de DMTA

El Análisis Mecano-Dinámico Oscilatorio permite caracterizar a las propiedades viscoelásticas dinámicas de un material por aplicación de energía mecánica mediante perturbaciones sinusoidales en la zona elástico-lineal de los ensayos de esfuerzo-deformación.

La técnica de DMTA permite estudiar la respuesta del polímero ante sollicitaciones externas en un amplio intervalo de tiempos y temperaturas. Los materiales estudiados se clasifican en:

*Sólidos perfectamente elásticos*: en los cuales la energía suministrada se almacena en su totalidad.

*Líquidos puramente viscosos*: la energía suministrada la disipa íntegramente.

*Materiales poliméricos*: disipan una parte de la energía con que se les excita calentándose o deformándose en forma permanente (comportamiento viscoelástico).

Mediante el análisis mecano-dinámico, se pueden relacionar parámetros estructurales con propiedades dinámicas de:

- Cristalinidad,
- Orientación molecular y entrecruzamiento,
- Copolimerización y plastificación
- Efecto de las cargas, etc.

### ***Transiciones o Relajaciones?***

**Transiciones.** El término sería estrictamente aplicable a fenómenos termodinámicos de primer orden, y entonces en principio inadecuado para designar la transición al estado vítreo en polímeros amorfos.

**Relajaciones.** Son fenómenos cinéticos asociados a pérdidas viscoelásticas. Cuando un polímero se desplaza de su equilibrio por efecto de sollicitaciones externas, el sistema tiende a volver a su estado inicial al cesar éstas. Este proceso de pérdida viscoelástica hacia el equilibrio se denomina relajación.

## Relajaciones Moleculares

En un sentido amplio, la relajación molecular se relaciona con la habilidad de la cadena para reacomodarse y efectuar transiciones moleculares. Supongamos el caso más simple de transiciones *trans-gauche* en el PE. Para pasar de un estado al otro, deben superarse las barreras de energías libre  $\Delta G_1$  o  $\Delta G_2$ .

El cambio de 1 a 2 puede ocurrir por un aumento en T o por un estiramiento ante tensión (que favorecen las conformaciones extendidas *trans*).

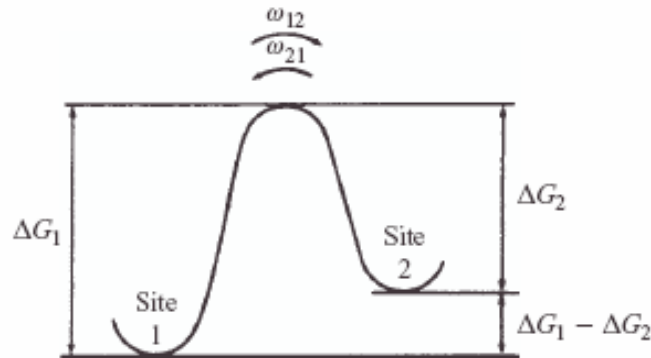


Figure 6.11 The two-site model

En un material real, el proceso de relajación total es muy complejo, porque cada uno de los distintos movimientos (de rotación, segmentales, etc.) se ven a su vez afectados por interacciones estéricas de corto y largo alcance.

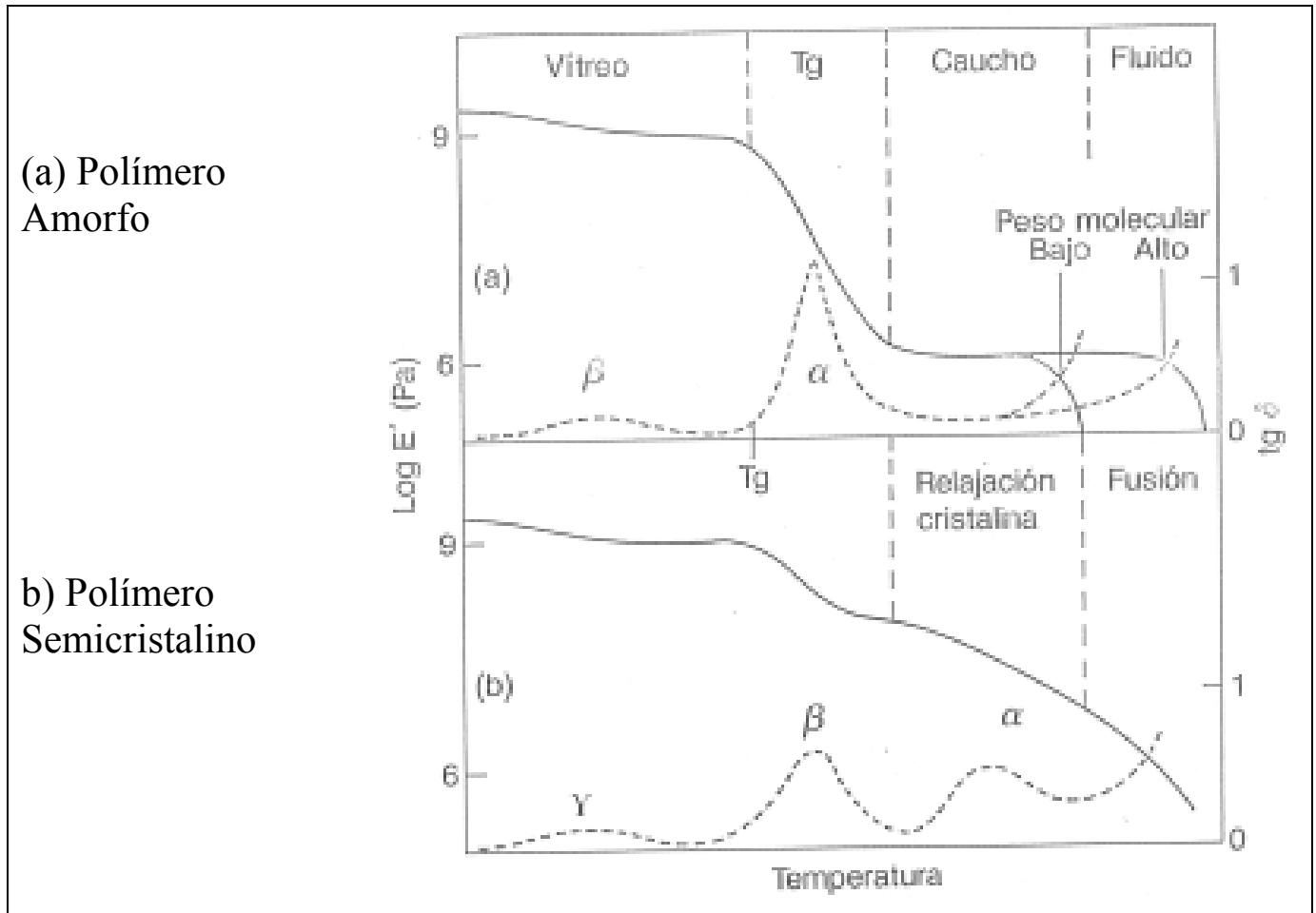
Por analogía con los modos vibracionales de la espectroscopia IR, los distintos procesos de relajación en polímeros se conocen como “modos”; y a cada uno de ellos se le asigna un tiempo de relajación característico  $\tau$ . Además, el acoplamiento entre los distintos modos es en general no lineal, y muchas veces se observa una distribución suave (o espectro) de relajación que involucra a un gran número de modos.

Los tiempos de relajación necesarios para desenredar a las cadenas son mucho mayores que los requeridos para generar cambios moleculares conformacionales.

La relajación molecular depende fuertemente del estado térmico del material:

- Polímero líquido de bajo M: exhibe tiempos de relaj. cortísimos ( $\cong 10^{-10}$  s).
- Fundido de PS de Mw 144000: tiempos de relaj.  $\cong 5$  min.
- Si enfriando nos acercamos a la Tg, los tiempos de relajación aumentan enormemente.
- En el estado vítreo, los cambios conformacionales se encuentran fuertemente restringidos, pero sin embargo continúan ocurriendo varios tipos de relajaciones moleculares en períodos muy largos.

## Relajaciones o Transiciones más Importantes



Los distintos procesos relajativos se manifiestan por oscilaciones en  $\tan \delta$ . Las transiciones se indican con las letras griegas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ..., empezando por el proceso relajativo de mayor  $T$ .

En *amorfos*, la relajación principal corresponde a la Transición vítrea, e involucra a movimientos conjuntos de segmentos de la cadena macromolecular.

En materiales *semicristalinos*, los movimientos se encuentran dificultados por los microcristales.

A  $T < T_g$ , se supone que reacciona sólo la parte amorfa.

A  $T > T_g$ , se producen movimientos acoplados entre las fases amorfas y cristalinas.

Por ello, en termoplásticos semicristalinos en el estado gomoso, el decrecimiento de  $E'$  cerca de  $T_g$  no es tan pronunciado como en los termoplásticos amorfos, ya que se relaja sólo la fracción amorfa.

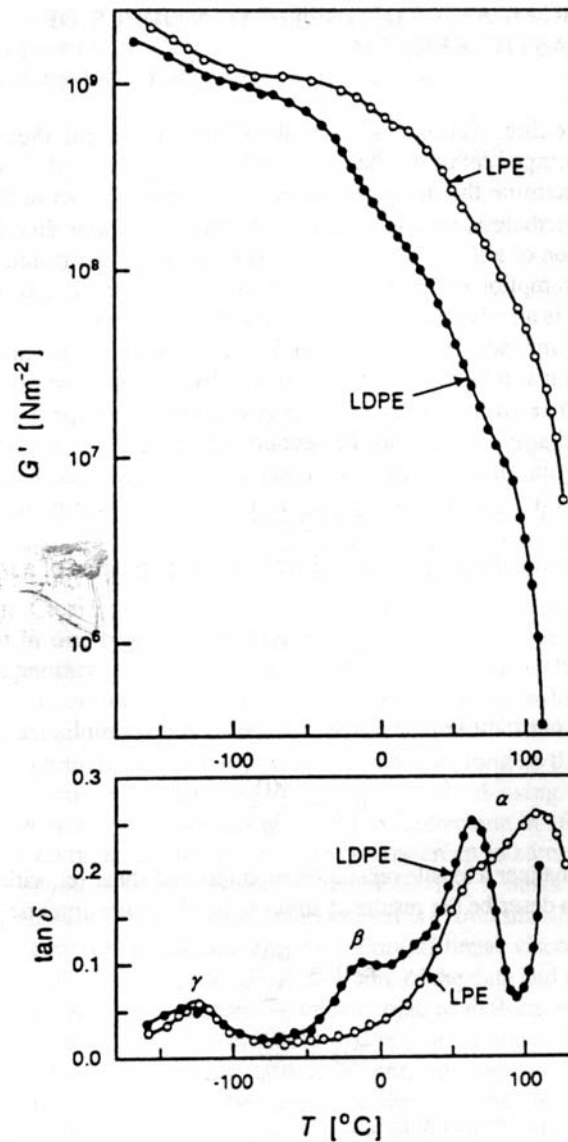
Luego, en  $T_m$ , aparece otra fuerte relajación con caída del módulo.

Ej.: DMTA de: a) un PE lineal muy cristalino (LPE); y b) un PE ramificado poco cristalino (LDPE)

\* *Transición  $\alpha$*  a  $T_m$ : es compleja, e involucra a relajaciones cristalino-amorfas acopladas.

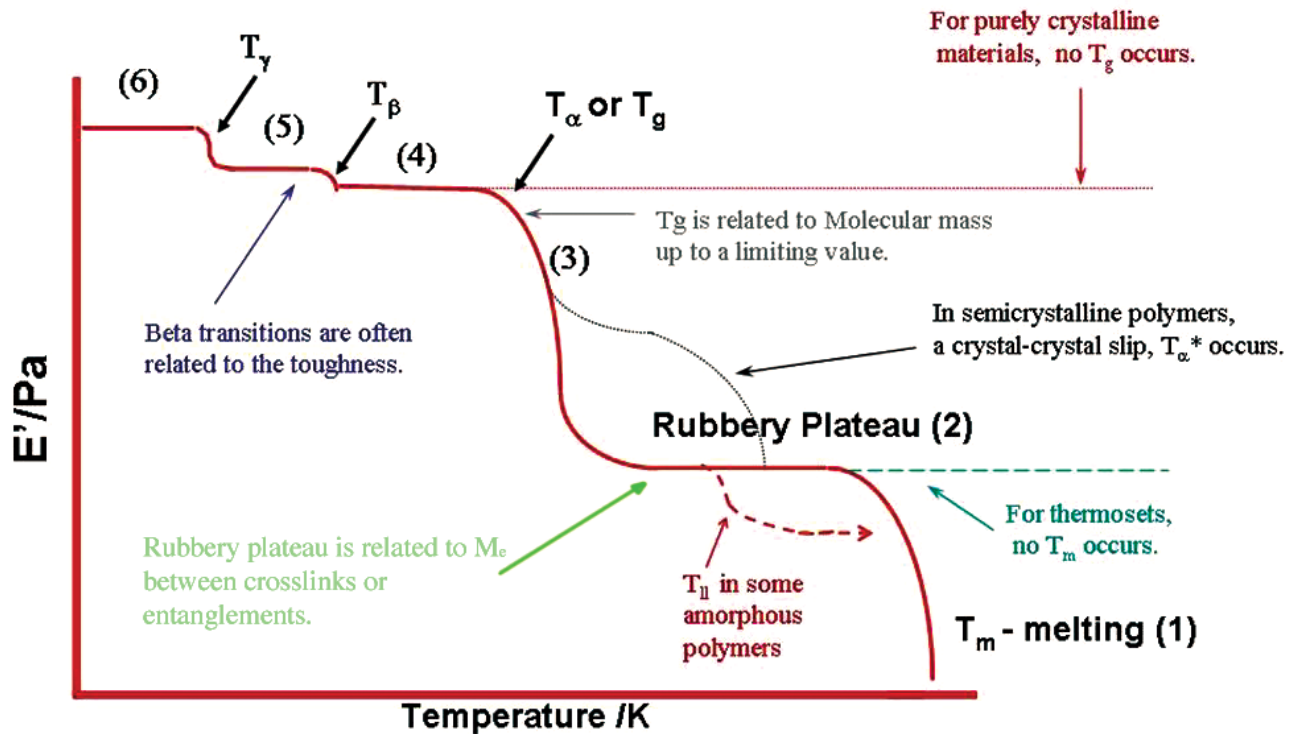
\* *Transición  $\beta$*  (a temperaturas próximas a  $-40^\circ\text{C}$ ): es característica de  $T_g$  y casi no se observa en el LPE por las grandes restricciones impuestas por la fase cristalina a la fase amorfa.

\* *Transición  $\gamma$*  (a temperaturas de  $-120^\circ\text{C}$ ): involucra a procesos de relajación locales.

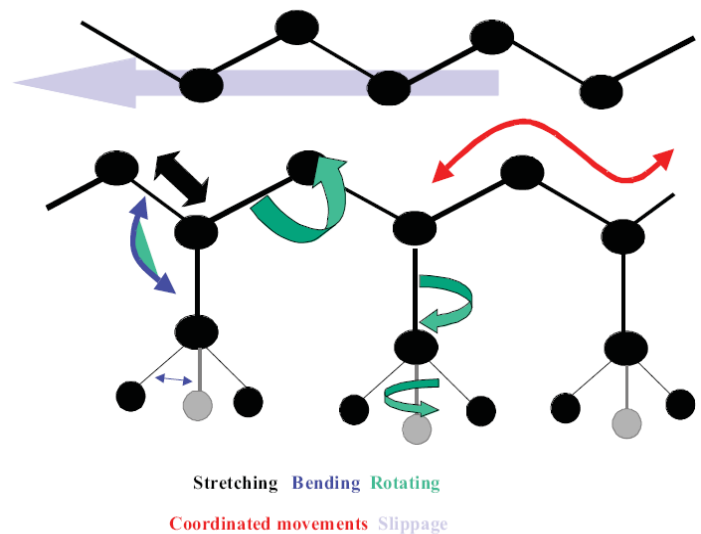


**Figure 11.28** Temperature dependence of the storage shear modulus (top) and the loss tangent (bottom) of linear (LPE) and branched polyethylene (LDPE). Reproduced with permission from H. A. Flocke, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **180**, 188 (1962).

## Relajaciones en el Módulo de Almacenaje



- (6) Movimientos locales alrededor de puntos fijos.
  - (5) Estiramientos (flechas negras) y torcimientos (flechas azules).
  - (4) Rotaciones en cadena principal y grupos laterales (flechas verdes).
  - (3) Movimientos coordinados de grandes pedazos de cadenas (flechas rojas).
  - (2) Movimientos de cadenas en gran escala (flechas rojas).
  - (1) Deslizamientos irreversibles de cadenas (flecha violeta).
- $T_{II}$ : se considera una transición de goma a líquido viscoso, análoga a  $T_g$  (de vítreo a goma).



Cada uno de los distintos tipos de relajación (o ablandamientos) mencionados se evidencian también a través de máximos en  $\tan\delta$ .

### a) Ejemplos de polímeros amorfos

Los amorfos constituyen el caso más simple, porque exhiben un único “modo” principal de relajación cerca de la  $T_g$ .

En materiales viscoelásticos lineales, los módulos complejos dependen de la naturaleza del polímero, de la frecuencia de oscilación y de la temperatura, pero *no* de la amplitud de la entrada.

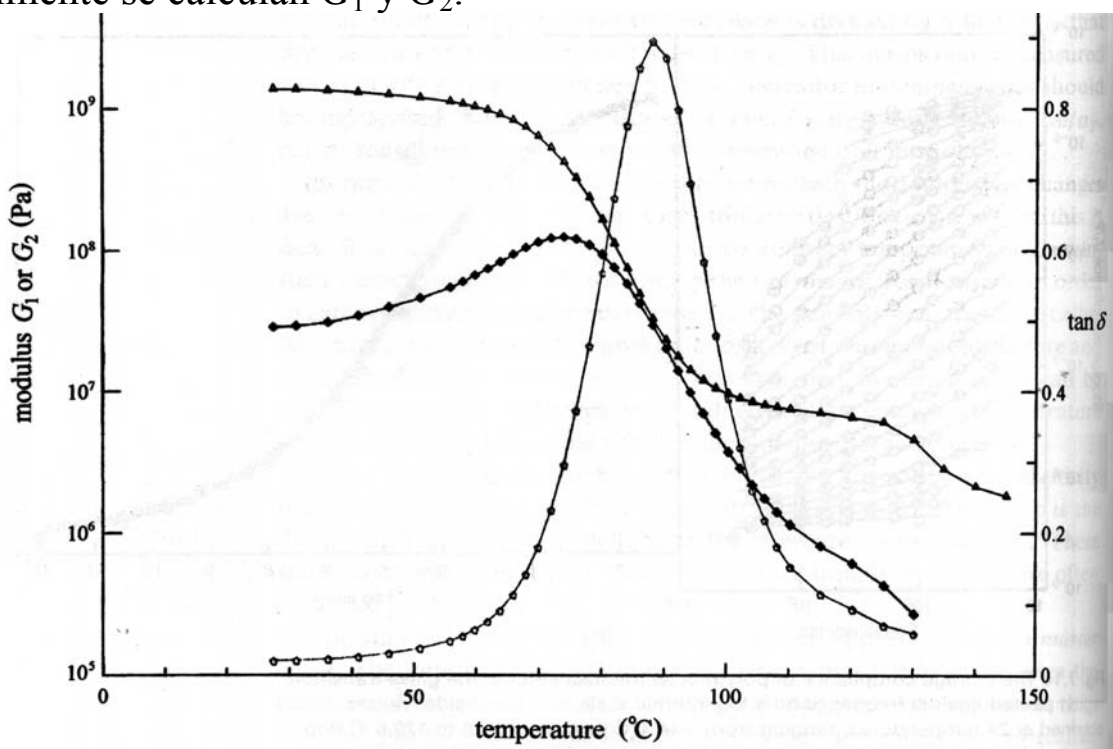
#### Ej. 1: DMA isocrónico de un PVC a $f \cong 1$ Hz con barrido de temperaturas alrededor de la $T_g$

Se aplica una deformación sinusoidal, se incrementa  $T$  linealmente entre 25 y 130 °C, y se mide la amplitud de la tensión y el desfase  $\delta$  (ó).

Luego, se determinan:

- $|G^*| = \frac{\text{Amplitud de tensión (salida)}}{\text{Amplitud de deformación (entrada)}} (= \sqrt{(G_1^2 + G_2^2)})$
- $\tan \delta (= \frac{G_2}{G_1})$

Y finalmente se calculan  $G_1$  y  $G_2$ .



Nótese que:

- $G_1 > G_2$  en todo momento, aún a  $T = T_g \cong 80$  °C.
- Los máximos de  $G_2$  y  $\tan \delta$  no coinciden, y sus posiciones dependen del tipo de escalas empleadas en  $G_2$  y  $\tan \delta$  (logarítmicas o lineales).
- La  $T_g$  corresponde al máximo de  $G_2$  y al valor entre las mesetas vítrea y gomosa de  $G_1$ .
- $\log(\tan \delta) = \log G_2 - \log G_1$ .

**Ej. 2: DMA de un PMMA a 13 valores de frecuencias entre 0,01 y 100 Hz, y con barridos en T desde 100 hasta 180 °C**

$$(T_{g_{\text{PMMA}}} \cong 110 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

De izquierda a derecha, las curvas corresponden a  $f = 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50$  y  $100$  Hz, respectivamente.

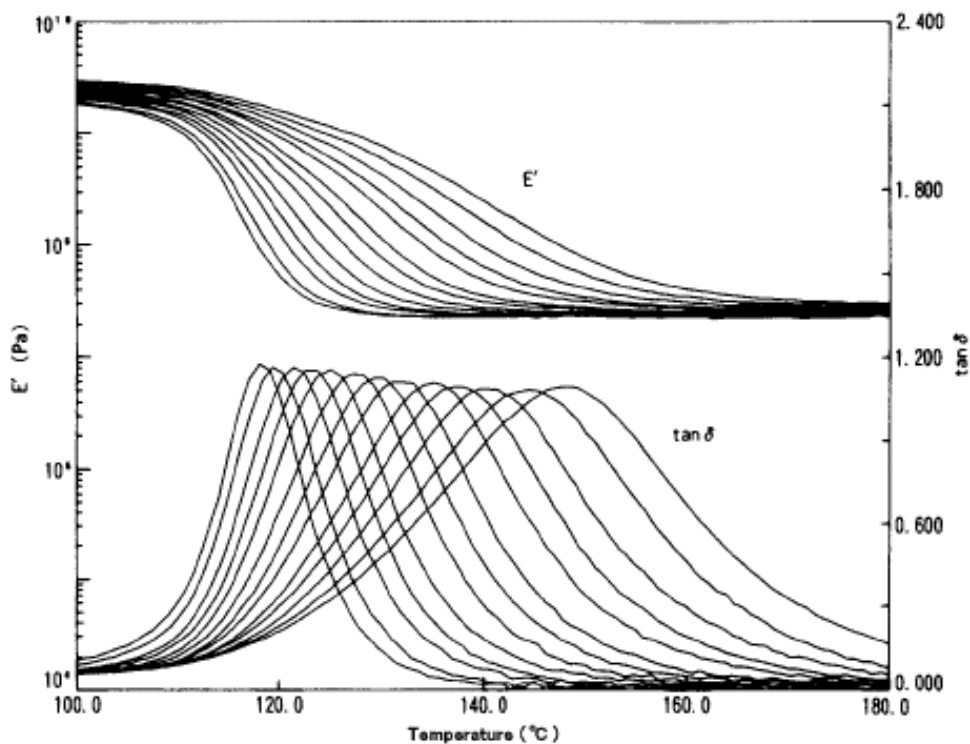


Figure 1  $E'$  and  $\tan \delta$  curves of poly(methylmethacrylate)

La figura siguiente muestra la misma información del gráfico anterior, pero con  $f$  como variable independiente y  $T$  como parámetro (con  $T$  entre  $115$  y  $143$  °C, y a cada °C):

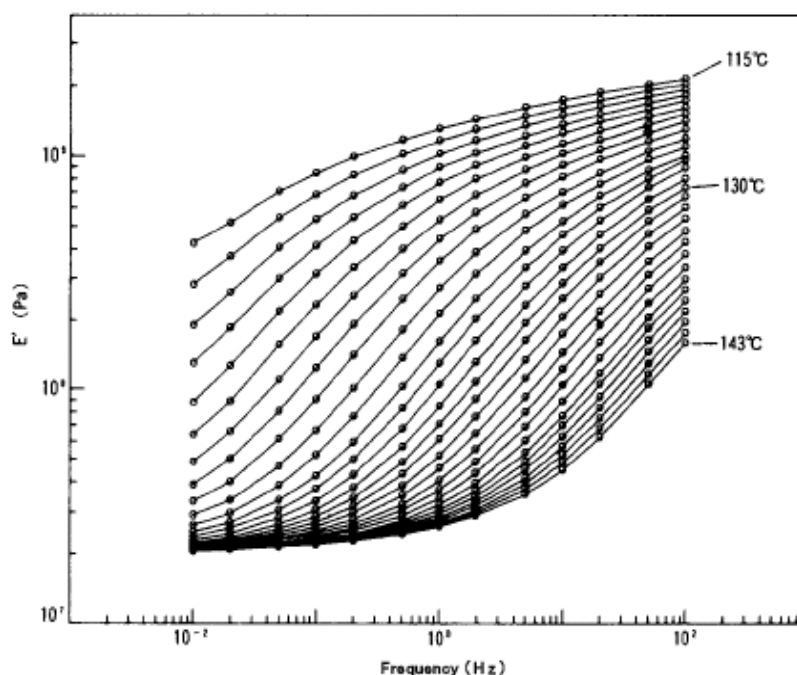


Figure 2 Frequency dispersion data for  $E'$  on the main dispersion of poly(methylmethacrylate)

Nótese que el módulo de almacenaje aumenta:

- disminuyendo  $T$ , a frecuencia (o tiempo) constante, o
- disminuyendo el tiempo de ensayo (o la frecuencia), a  $T$  constante.

Es decir, que aumentos (o disminuciones) en  $T$  producen el mismo efecto sobre el módulo de almacenaje que aumentos (o disminuciones) en el tiempo del ensayo  $t$ . Esta es la base de la correspondencia tiempo-temperatura, que permite extrapolar los rangos de las abscisas de  $E'$  vs.  $T$  o de  $E'$  vs.  $f$ , a valores que serían imposibles de ser medidos.

Así, tomando a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  como  $T$  de referencia y mediante adecuados desplazamientos de las curvas anteriores, se obtiene la siguiente curva maestra, que exhibe los valores del módulo en un rango de frecuencias enormemente extendido (desde  $[0,01\text{-}100\text{ Hz}]$  hasta  $[0,0005\text{-}60000\text{ Hz}]$ ).

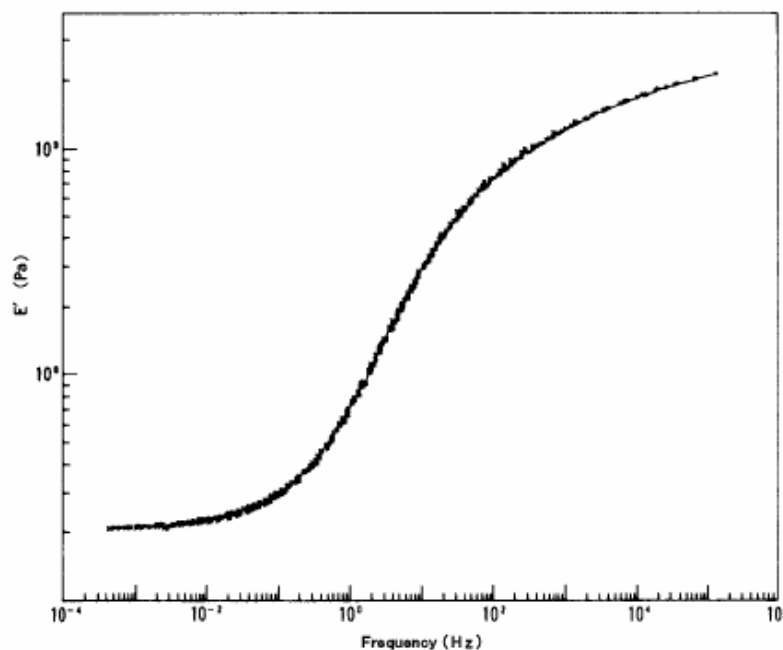
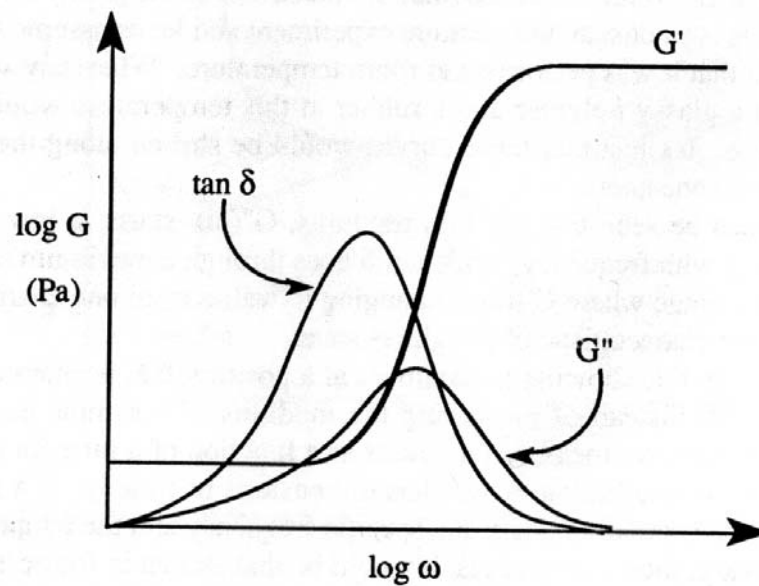


Figure 3 The master curve on the main dispersion of poly(methylmethacrylate)  
Reference temperature :  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$   
Glass transition :  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

A bajas frecuencias, el módulo de almacenaje muestra los valores típicos de las gomas. Al aumentar la frecuencia, dicho módulo aumenta varios órdenes de magnitud, hasta alcanzar los valores típicos de los polímeros vítreos.



*DMA isotérmico de un amorfo genérico a  $T$  fija  $> T_g$  en un amplio rango de frecuencias*



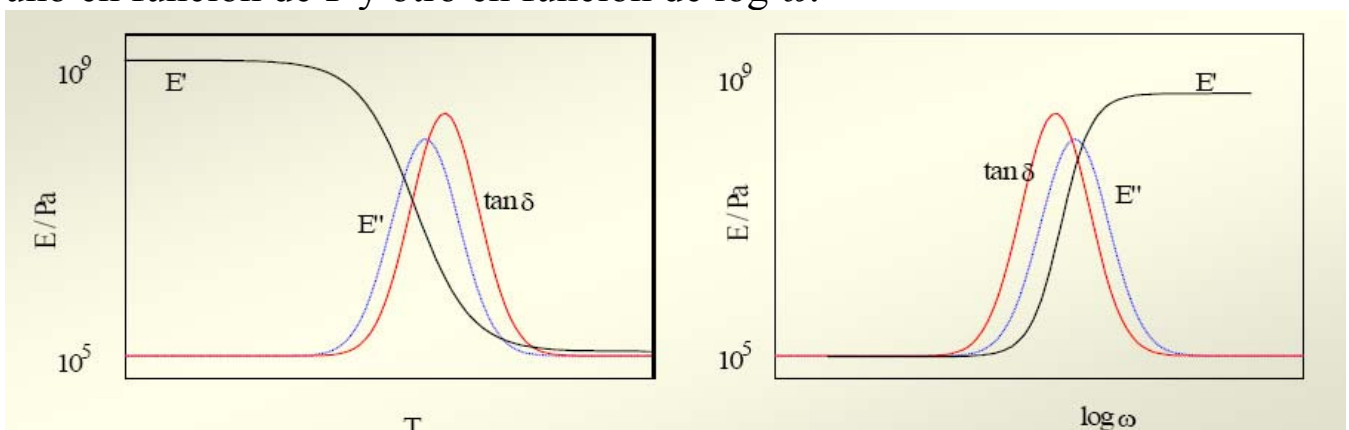
**Figure 11.23** Schematic diagram of the frequency dependence of the moduli  $G'$ ,  $G''$  and their ratio  $\tan \delta$ .

En el rango de frecuencias en las que  $G'(\omega)$  sube rápidamente,  $\tan \delta$  y  $G''(\omega)$  aumentan en varios órdenes de magnitud y alcanzan máximos.

El máximo de  $G''(\omega)$  señala la posición típica de una  $T_g$ , salvo que (en lugar de medir el módulo a distintas  $T$ ), lo medimos en función de  $\omega$  (de dimensión  $t^{-1}$ ).

Curiosamente, el comportamiento anterior ante variaciones de la frecuencia en gomas a  $T > T_g$ , lo exhiben también tanto los polímeros fundidos como los vidrios a  $T$  ambiente; con la única diferencia de valores muy distintos en la frecuencia. Así, si tomamos un fundido y lo sometemos a una distorsión muy rápida, entonces su respuesta será elástica como en un vidrio (es decir, exhibirá un alto módulo). Análogamente, si cargamos a un polímero vítreo durante muchos años, observaremos finalmente una deformación característica de una goma o un fundido.

Resumiendo, los plásticos amorfos muestran 2 comportamientos equivalentes: uno en función de  $T$  y otro en función de  $\log \omega$ :



Los termoplásticos empleados para fabricar piezas estructurales son más elásticos que viscosos, y la magnitud del módulo de almacenaje es varios órdenes de magnitud mayor que la magnitud del módulo de pérdida.

También, la magnitud del módulo complejo casi coincide con la magnitud del módulo de almacenaje a temperaturas alejadas de la  $T_g$ ; mientras que el módulo de pérdida sólo cobra cierta importancia durante la transición vítrea.

*Variaciones Típicas con  $T$  de  $\tan \delta$  y del Módulo Tensil Complejo ( $E^*$ ), con sus Componentes ( $E'$  y  $E''$ )*

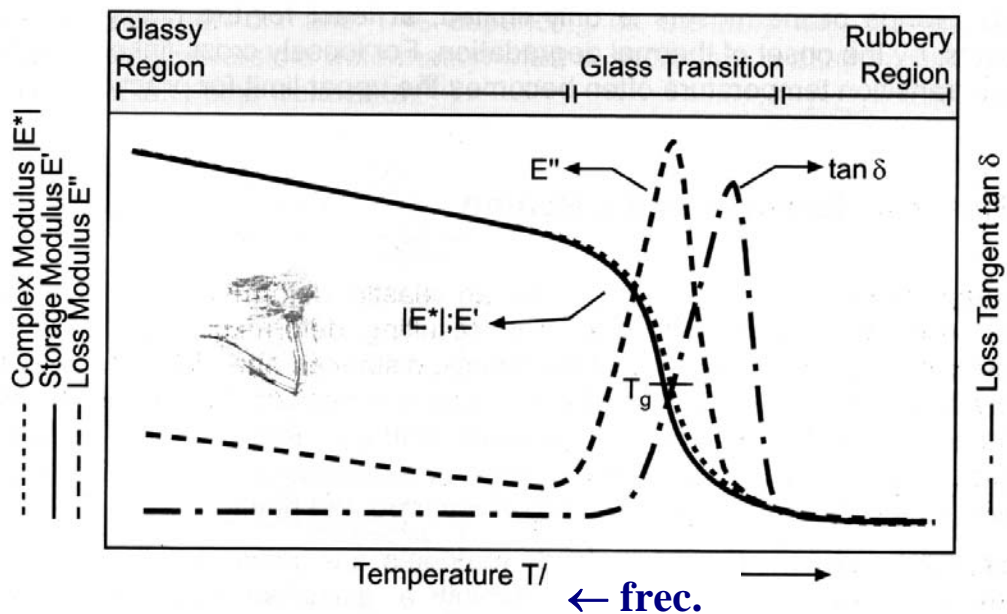


Fig. 5.2: Complex modulus  $|E^*|$ , storage modulus  $E'$ , loss modulus  $E''$  and loss tangent  $\tan \delta$  for an amorphous thermoplastic as a function of the temperature determined via dynamic mechanical analysis (DMA) in oscillatory mode

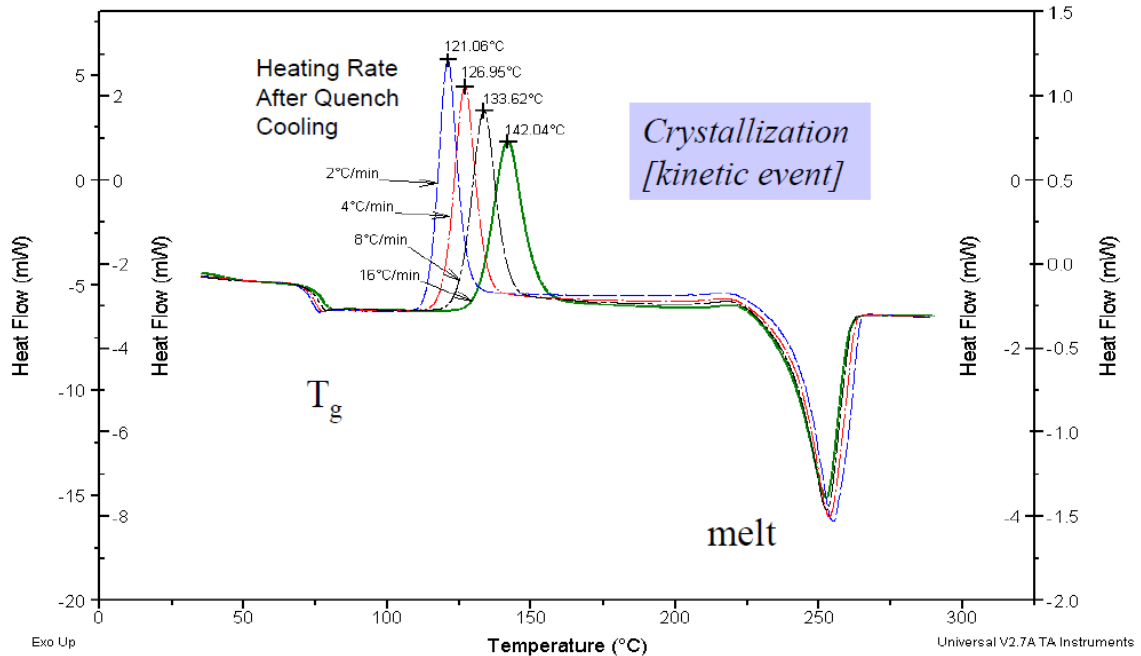
A bajas  $T$ , el material es vítreo. Esto significa que no están permitidos los grandes movimientos de cadena y que los puntos de enredamientos actúan como puntos de entrecruzamiento.

Durante la  $T_g$ , una fracción importante del material se transforma en inelástico, y parte de la energía absorbida se convierte en calor por fricciones moleculares internas. Si se emplean escalas lineales para los módulos, entonces en  $T_g$ , el módulo de pérdida es máximo y el módulo de almacenaje se encuentra equidistante entre las mesetas vítreas y gomosa. Además, el máximo de  $\tan \delta$  ( $= E''/E'$ ) ocurre a  $T > T_g$ , porque a  $T > T_g$ ,  $E''$  cae más rápidamente que  $E'$ .

## b) Ejemplos de polímeros semicristalinos

Ej. 3: DSC y DMA de un PET Amorfo y Semicristalino ( $T_g = 75 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_m = 255 \text{ }^\circ\text{C}$ )

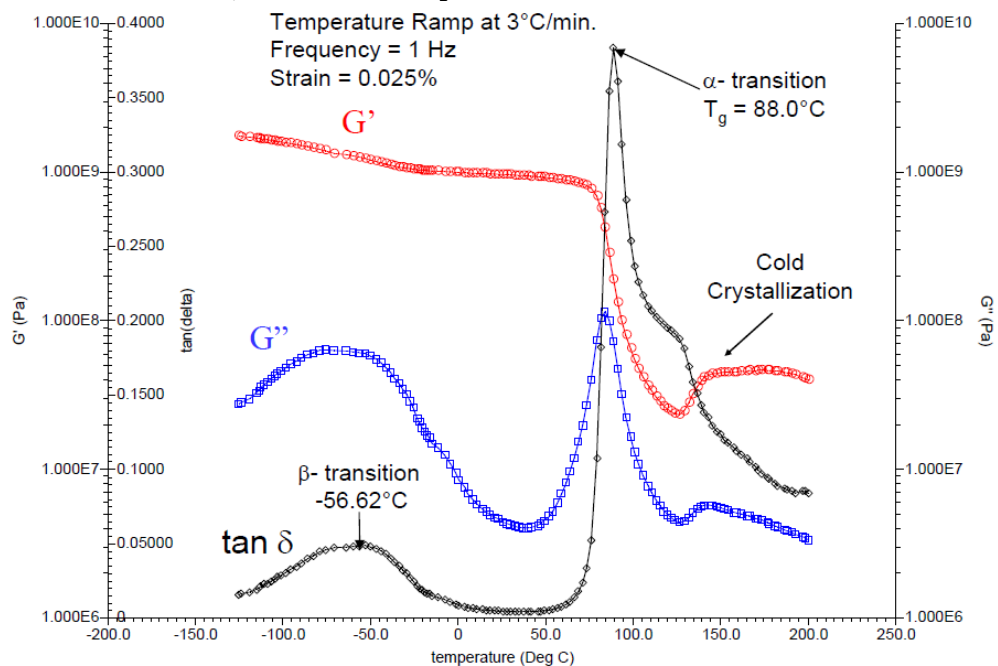
*DSC de un PET amorfo obtenido por enfriamiento rápido del fundido:*



La temperatura de cristalización es un proceso muy cinético, y aumenta con la velocidad de calentamiento.

*DMA de un PET amorfo obtenido por enfriamiento rápido del fundido*

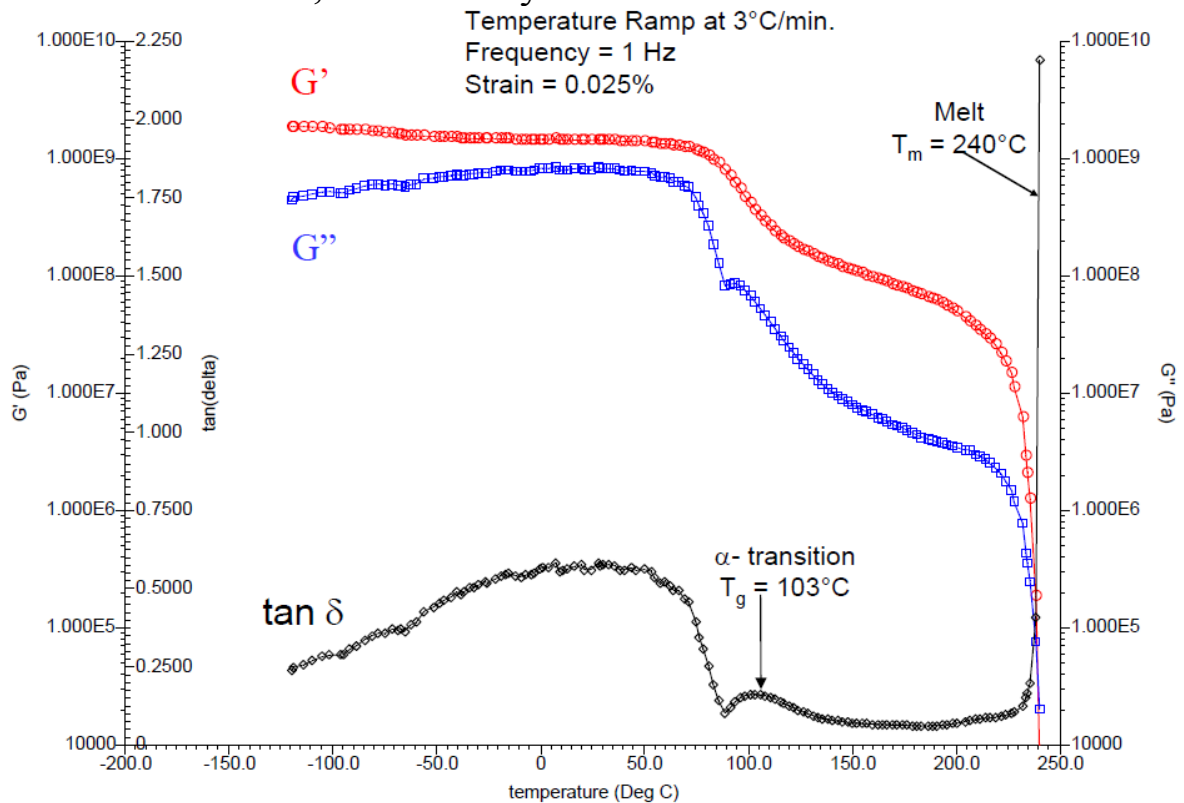
Deformación sinusoidal de entrada constante ( $f = 1 \text{ Hz}$  y  $\gamma_0 = 0,00025$ ).  
T creciente a  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ., entre  $-130$  y  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ .



Máximo de  $G''$ :  $\Rightarrow T_g = 88 \text{ }^\circ\text{C}$ ; Temp. de cristalización  $\approx 125 \text{ }^\circ\text{C}$   
Antes de alcanzar la  $T_m$ , se para el ensayo y la muestra se somete a un segundo barrido de DMA.

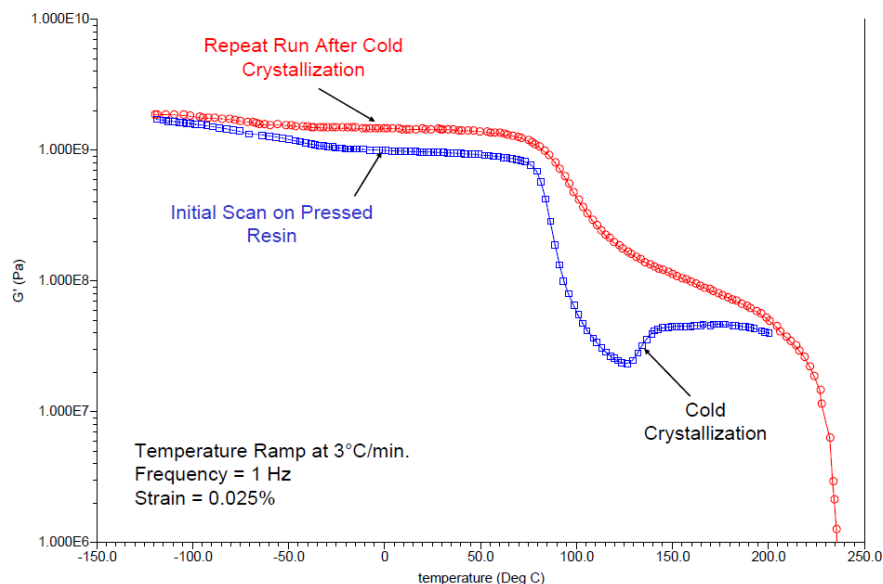
### Repetición de la corrida de DMA, de un PET semicristalino

Deformación sinusoidal de entrada constante ( $f = 1$  Hz y  $\gamma_0 = 0,00025$ ).  
T creciente a  $3$  °C/min., entre  $-130$  y  $240$  °C.

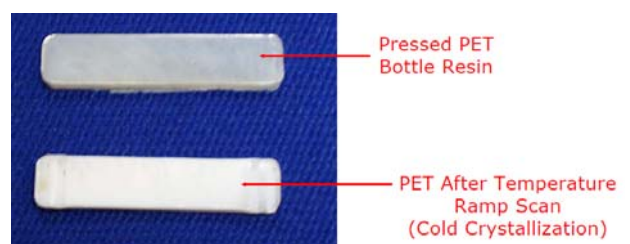


La caída de  $G'$  en  $T_g$  es mucho más suave. Pequeño máximo de  $G''$ : a  $103$  °C

### Comparación de los $G'$ en ambas corridas



Resina de PET para botella antes y después de la cristalización fría



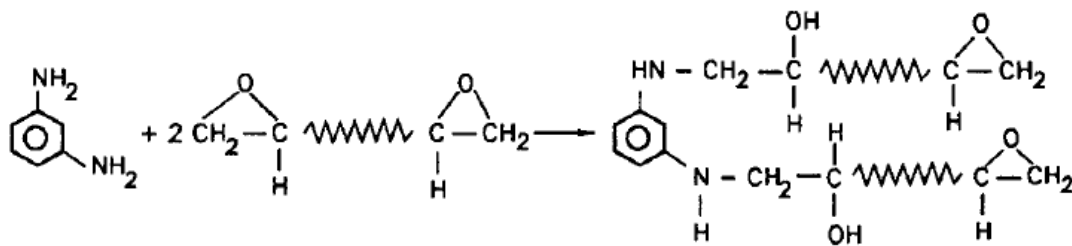
### c) Ejemplos de polímeros termorrígidos

En termorrígidos altamente entrecruzados, la estructura de red domina el comportamiento mecánico, y por ello la reducción de  $E'$  con  $T$  en  $T_g$  es mucho menos pronunciada que en los termoplásticos. Por ello, el rango de aplicación de sólidos termorrígidos muy entrecruzados no está limitado por la  $T_g$ , sino por el comienzo de la degradación térmica. En cambio, en los termorrígidos poco entrecruzados, la  $T_g$  es el límite práctico superior de aplicación del material, porque el material continúa siendo lo suficientemente rígido sólo hasta la  $T_g$ .

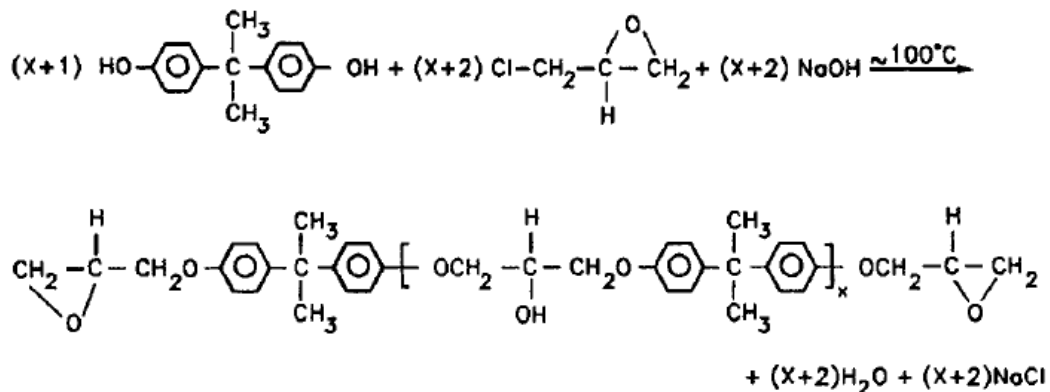
#### Ej. 4: Estudio del Curado (entrecruzamiento) de una Resina Epoxi

##### a) Esquema de Reacción

Se parte de un prepolímero lineal con extremos epóxidos reactivos, y este se cura con el agregado de un monómero entrecruzante tetrafuncional: la *m*-fenilén diamina:



Previamente, el prepolímero se obtuvo por reacción entre el Bisfenol A y la epíclorhidrina en medio básico:



- Si  $x = 0$ : el producto es un líquido de bajo  $M$ .
- Si  $x = 14$ : el producto es un sólido que se ablanda a  $140^\circ\text{C}$ .

b) Curado de una resina epoxi durante un ensayo DMA oscilatorio, con aplicación de un perfil de temperatura lineal creciente entre 30 y 150 °C:

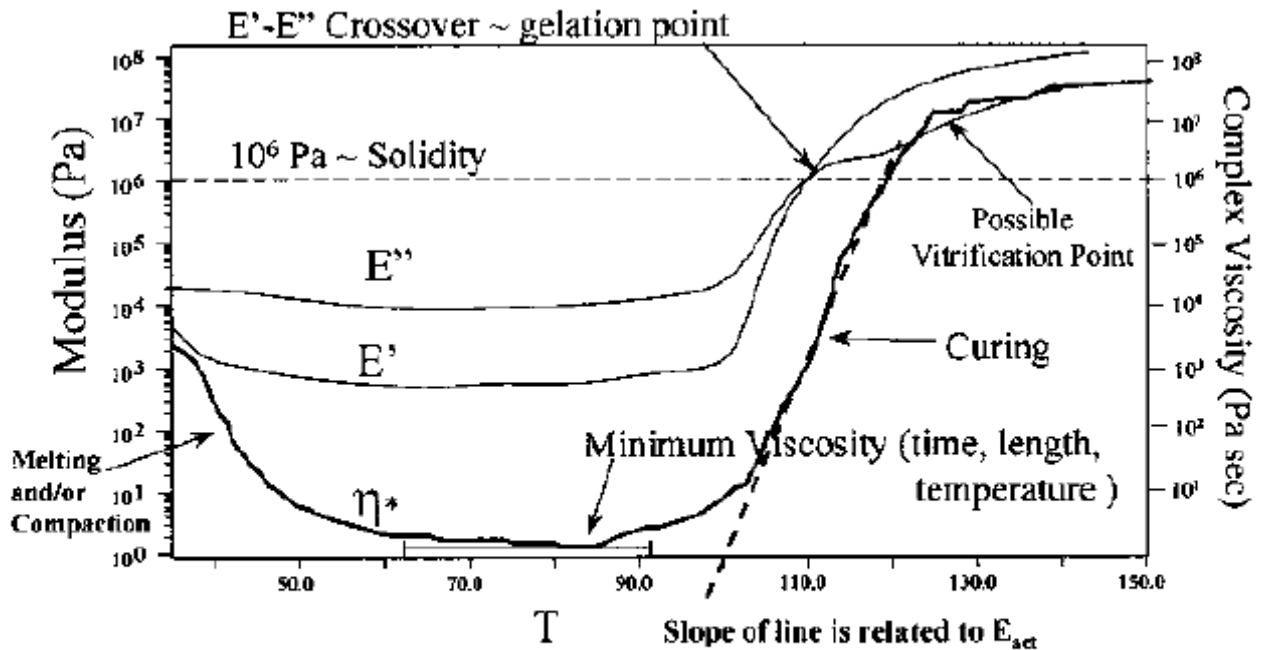


FIGURE 6.6 Analysis of a cure. The DMA cure profile of a two-part epoxy showing the typical analysis for minimum viscosity, gel time, vitrification time, and estimation of the action energy. See discussion in text.

El proceso de curado depende de la vel. calentamiento y del  $\dot{\gamma}$  aplicado.

Durante el curado, se detectan 3 momentos característicos.

1. Mínimo de la viscosidad compleja a 85 °C. Hasta ese momento, el material se ablanda más rápidamente de lo que se endurece. Luego, arranca la reacción de curado y ocurre lo contrario.
2. Punto de Gelación a 110 °C, definido cuando  $E' = E''$  y  $\tan \delta = 1$  ( $\delta = 45^\circ$ ). En dicho punto, se genera una incipiente red infinita (gel), en presencia de fracción soluble (sol), y el material cambia de líquido viscoso a sólido viscoelástico.
3. Punto de Vitrificación a 125 °C. En ese momento, la mezcla reactiva alcanza la Tg del sistema y se detiene la reacción de curado.

c) Diagrama TTT (Tiempo-Temperatura-Tg)

Supongamos que deseamos alcanzar un alto nivel de gelación mediante reacciones isotérmicas de curado.

El Diagrama TTT permite conocer las temperaturas óptimas de curado.

La reacción se detiene cuando la temperatura alcanza la Tg de la mezcla (curva "S").

Sólo hay reacción química si:  $T_{reacc.} > T_{g0}$  del prepolímero.

Cuando  $T_{reacc.} \geq T_{g\infty}$ : se alcanza un curado total, pero con peligro de degradación y carbonatación.

Si  $T_{reacc.}$  se mantiene entre  $T_{g0}$  y  $T_{g_{gel}}$ , se detiene la reacción en Tg antes de poder alcanzar la gelación.

El rango de temperaturas entre  $T_{g_{gel}}$  y  $T_{g\infty}$ : se alcanza el punto de gel antes de la Tg, pero en ningún caso logramos un curado completo.

